



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Formación de complejos metálicos por el ácido 3-hidroxi-2-naftoico

Gemma Fonrodona Baldajos

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



"FORMACION DE COMPLEJOS METALICOS POR EL ACIDO
3-HIDROXI-2-NAFTOICO"

Memoria presentada por
Gemma Fonrodona Bardas
para aspirar al grado de
Doctor en Química.

Barcelona, mayo de 1987

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Gemma Fonrodona Bardas.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700280753

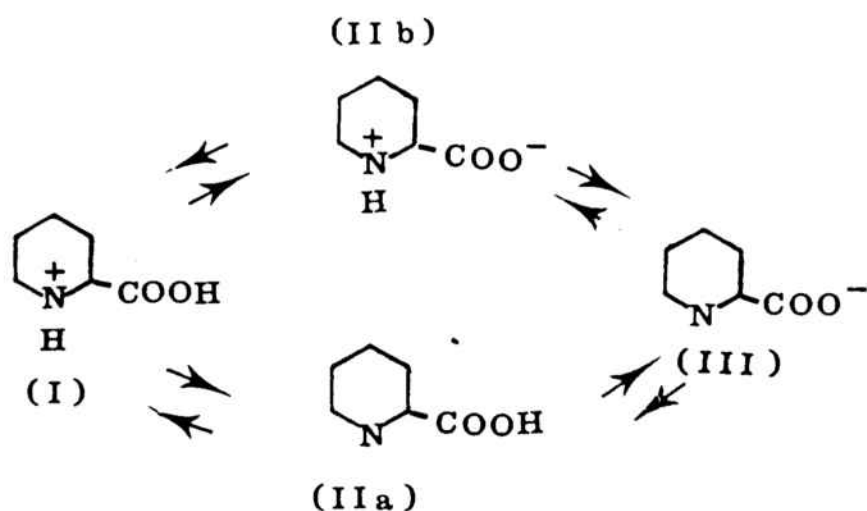
Capitulo V

Equilibrios de Protonación y
de complejación binaria de
los iones Cobre(II) y
Zinc(II) con ácido picolínico
en solución en dioxano-agua

V.1.- Introducción

Para el posterior estudio de algunos complejos mixtos, en los que participa el hnaca como ligando, se utilizará el ácido picolínico (pic en adelante), como segundo ligando. Un requisito previo al estudio de la complejación ternaria es el conocimiento de los sistemas más sencillos que participan en está. Conocido ya el comportamiento de los sistemas binarios hnca-Me, hay que proceder, pues, a la determinación de las constantes de protonación del segundo ligando y a la de las constantes de formación de los complejos binarios del pic con cobre(II) y con zinc(II).

Las curvas de valoración potenciométrica que se obtienen al añadir una base a soluciones de pic que contienen la cantidad estequiométrica de ácido fuerte para protonar el nitrógeno piridinico, muestran la neutralización sucesiva de dos protones. Las formas estables en zonas extremas de pH, medios muy ácidos o muy alcalinos, son respectivamente Ia I y Ia III del esquema. Sin embargo, la forma estable a valores intermedios de pH no está bien definida. En principio, puede suponerse el siguiente equilibrio entre una forma neutra IIa y una forma zwitteriónica IIb.



Paris (1) supone la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno carboxílico y el nitrógeno heterocíclico, el cual favorece la forma zwitteriónica. Estudios realizados por métodos crioscópicos indican la existencia sólo de formas monómeras por lo que debe descartarse la existencia de polímeros con puentes de hidrógeno intermoleculares.

Existen varios trabajos en los que se estudia con detenimiento el equilibrio entre la forma neutra y la forma zwitteriónica y se determina cual es la forma predominante. En solución acuosa, Evans, Herington y Kynaston (2) han calculado a partir de datos espectrorotométricos las macroconstantes de disociación ácida y las microconstantes correspondientes, las cuales permiten el cálculo de la fracción presente de cada una de las dos formas tautómeras ($\text{HNR}^+\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NR}^+\text{COO}^-$). Jarre (3), a partir de consideraciones teóricas basadas en la ecuación de Hammett,

sugiere que la forma zwitteriónica es la preponderante. lo cual es confirmado por Green y Tong (4) a partir de sus valores experimentales de las constantes macroscópicas y de los valores evaluados de las constantes microscópicas por combinación entre las macroconstantes del ácido y de su éster metílico. Millero y col (5) por métodos calorimétricos, mediante determinaciones de entropías de ionización confirman los trabajos de Jaffe y de Green y Tong concluyendo que para el ácido pic en solución acuosa la forma zwitteriónica es la que existe en mayor proporción.

También Casassas y Tauler (6) estiman que la forma predominante de la especie neutra es la zwitteriónica. A partir de los valores obtenidos para las constantes de disociación ácida del ácido benzoico y de la piridina establecen que la primera constante de disociación del H_2pic^+ corresponde a la disociación del nitrógeno piridínico protonado y la segunda a la del grupo carboxilo.

En este trabajo el estudio se limita, a la determinación de las constantes de equilibrio globales entre las formas H_2pic^+ , $Hpic$ y pic^+ , (las llamadas macroconstantes o constantes macroscópicas) sin prejuzgar la posición del protón ionizable de la forma neutra. Los valores encontrados en la bibliografía se detallan en la Tabla V.1. En la mayoría de las referencias estas constantes se han determinado en medio acuoso, solo en una de

las referencias lo han sido en medio dioxano-agua, precisamente al 50% como en el presente trabajo. La razón de esta falta de datos en este medio, que por otra parte es relativamente usual en los estudios de equilibrios de complejación, puede ser debida a que los ácidos piridin-carboxílicos tienen una gran actividad fisiológica (vitaminas, medicamentos antituberculosos, etc.) por lo que los estudios se han realizado en medio acuoso. En este trabajo en el que el énfasis se centra en la formación de complejos metálicos mixtos, las determinaciones se hacen en las siguientes condiciones: medio dioxano-agua(1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

En relación con los picolinato complejos de cobre(II) cabe citar que fueron obtenidos por primera vez por H. Weidel (19). Ahora bien, las constantes de formación de los complejos presentes en el sistema cobre(II)-picolinato en solución acuosa fueron estudiadas en primer lugar por K. Suzuki y col (20) utilizando el método espectrofotométrico a la fuerza iónica 0.1 M, obteniendo los siguientes valores de las constantes $pK_1 = 8.6$ y $pK_2 = 7.4$. No utilizaron el método potenciométrico ya que, como el complejo se forma en medios muy ácidos, el electrodo de vidrio no permite obtener resultados reproducibles. Por esta misma razón, Petitiriaux y col. (9) utilizaron el método polarográfico y

el espectrofotométrico en el estudio de esta complejación, obteniendo los valores de las constantes que se muestran en la Tabla V.2. También Casassas y Tauler (6) calcularon las constantes de formación en medio acuoso a fuerza iónica 1 M en nitrato de potasio. Utilizaron el método potenciométrico y medidas simultáneas de las concentraciones de ión hidrógeno libre (con electrodo de vidrio) y de ión metálico libre (con electrodo selectivo de ión cobre) y observaron que se obtiene un mejor ajuste de las constantes cuando se utilizan solamente las medidas realizadas con el electrodo selectivo de ión cobre. Para el cálculo numérico se empleó el programa MINQUAD (54).

Solamente, Holmes y Crimmin (17) han trabajado con el sistema Cu(II)-pic en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v). A partir de datos potenciométricos en este medio calcularon las constantes de formación de los complejos presentes.

En la Tabla V.2(A) se muestra un resumen de los valores encontrados en la literatura para las constantes de formación de los complejos presentes en el sistema con los detalles de las condiciones experimentales y las referencias correspondientes.

En el presente estudio se observa que las lecturas de potencial que corresponden a medidas realizadas con el electrodo de vidrio permanecen prácticamente constantes a lo largo de toda la valoración, debido a que la

complejación se desarrolla a pH muy ácidos. Es por eso que para realizar los cálculos se emplean sólo las medidas realizadas con electrodo selectivo de ion cobre.

En relación con el sistema pic-ón zinc(II) en solución acuosa se observa en la bibliografía la posibilidad de formación de hasta tres complejos sucesivos: Zn^{2+} , $Zn(pic)_2$ y $Zn(pic)_3^-$. La formación del primer complejo tiene lugar a $pH < 2.0$, la del tercero a $pH > 4.0$ y la del segundo en la zona intermedia, según se muestra en el diagrama de distribución de las especies que contienen zinc(II) en función del pH, calculado a partir de los valores de las constantes determinadas por Anderegg(24) en medio acuoso (ver figura V.1).

Los complejos formados por el zinc(II) y con el ligando pic son más débiles que sus homólogos de cobre(II). En el presente estudio se ha utilizado además del electrodo de virio, un electrodo de amalgama de zinc.

En la Tabla V.2(B) se muestra un resumen de los valores bibliográficos de las constantes de formación del sistema zinc(II)-pic, con las referencias correspondientes.

TABLA V.2

Constantes de formación de los complejos formados en el sistema pic-cobre(II) (A) y en el sistema pic-zinc(II) (B). Valores encontrados en la bibliografía.

(A) Sistema Cobre(II)-pic

=====						
Método	Medio	Temp	log β_1	log β_2	log β_3	Ref.

pol	aq. 0.5 M NaNO ₃	20º	-	14.88	-	9
esp	aq. 0.2 M NaNO ₃	20º	7.9	14.75	-	9
esp	aq. 0.1 M KNO ₃	25º	8.6	16.00	-	23
Hg	aq. 0.1 M NaNO ₃	20º	7.95	14.95	-	24
gl	aq. ---> 0	25º	7.55	-	-	12
gl	aq. 0.02 M	25º	6.20	12.20	-	17
gl.Cu	aq. 1.0 M KNO ₃	25º	7.92	14.99	-	6
ISE.Cu	aq. 1.0 M KNO ₃	25º	7.73	14.61	-	6
gl	50% dioxano,					
	0.1 M HClO ₄	25º	-	6.15	-	22
gl	50% dioxano	25º	6.60	-	-	17

(B) Zinc(II)-pic

gl	aq. 0.1 M NaClO ₄	25º	-	6.08	-	22
gl	aq. 0.1 M KNO ₃	25º	5.12	9.42	-	23
gl	aq. 0.1 M KNO ₃	25º	5.30	9.62	12.92	24
gl	aq. ----> 0	25º	5.75	10.01	-	12

=====

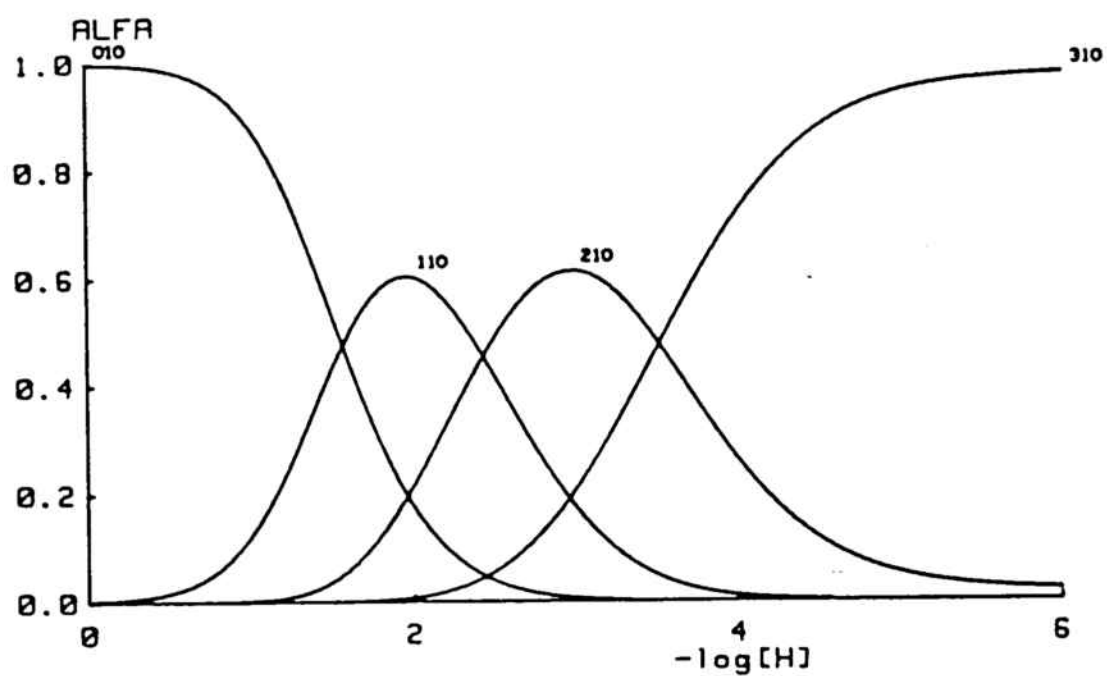


FIGURA V.1: Distribución en función del pH de las especies que contienen zinc(II) en el sistema Zn(II)-pic en solución acuosa. Los logaritmos de las constantes sucesivas de formación $\log \beta_1 = 5.3$, $\log \beta_2 = 9.62$ y $\log \beta_3 = 12.92$ según Anderegg (24).

V.2.- Parte experimental

2.1.- Preparación de Soluciones

Acido picolínico: Se utiliza ácido picolínico (FLUKA, purum) de pureza superior al 98%, sin ulterior purificación. Se prepara por pesada directa una solución madre de ácido picolínico en dioxano-agua (1:1, v/v) a una concentración del orden de $5 \cdot 10^{-2}$ M. Las soluciones problema de ácido picolínico se preparan por dilución conveniente de esta solución, agregando nitrato de potasio para obtener la fuerza iónica en 0.2 M y manteniendo la composición del disolvente. Otra serie de experiencias se realizó disolviendo directamente en la solución de medida de la celda potenciométrica el reactivo sólido previamente pesado.

La solución valorante de hidróxido de potasio, la solución de medio iónico conteniendo una concentración conocida de acidez mineral y las soluciones de iones metálicos cobre(II) y cinc(II) se han preparado como se describe anteriormente.

2.2.- Sistema de medida

La celda potenciométrica utilizada es:

Ag, AgCl, KCl, ... Solución de trabajo. Electrodo indicador

donde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$... es el electrodo de referencia ORION 9005, con unión de tipo cerámico, y Electrodo indicador representa según los casos un electrodo de vidrio (ORION 9101), un electrodo selectivo de ión cobre (ORION 94-29) o un electrodo de amalgama de zinc(II) preparado según se describe después. La solución de trabajo (que siempre ha sido en dioxano-agua (1:1, v/v) con la fuerza iónica ajustada a 0.2 M con nitrato de potasio) se describe en los apartados correspondientes a los estudios de protonación del pic, y en los de su complejación con cobre(II) o con zinc(II). Los valores de las lecturas de f.e.m. de la celda potenciométrica se toman con un potenciómetro marca ORION 701A (precisión ± 0.1 mV).

La celda potenciométrica esta termostatzada a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El reactivo valorante se añade con una bureta METROHM MULTIDOSIMAT equipada con unidad intercambiaole tipo 552 con terminal antidifusión. Se ha utilizado agitación magnética y burbujeo del nitrógeno.

El electrodo selectivo de ión cobre y el de amalgama de zinc utilizados como electrodos indicadores en el estudio de los sistemas cobre(II)-pic y zinc(II)-pic respectivamente han sido calibrados previamente en el medio de trabajo (50% de dioxano (v/v) y fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio). La calibración del electrodo de vidrio, se ha realizado como se ha descrito anteriormente. (Ver capítulo IV).

2.2a.- Calibrado del electrodo selectivo para cobre

El electrodo selectivo de ión de cobre ha sido ampliamente utilizado para la determinación de las constantes de formación de complejos binarios y ternarios de cobre(II) (28-40). Este electrodo aporta una información complementaria al electrodo de vidrio que algunas veces es decisiva, como en el caso de que la complejación tenga lugar a pH muy ácido, como en el sistema Cu(II)-pic. o en el caso de que la formación de complejos distintos vaya acompañada de efectos análogos sobre el pH.

El electrodo ORION 94-29 utilizado consiste básicamente en una membrana de resina epoxi que contiene iones S^{-2} y Cu^{2+} ; cuando la membrana está en contacto con una solución que contiene iones Cu^{2+} desarrolla una diferencia de potencial que depende de la concentración de dichos iones cobre(II) en la solución. Esta diferencia de potencial cumple la ley de Nernst, $E = E^{\circ} + s \log [Cu(II)]$, donde E es el potencial del electrodo, E° su potencial estándar, s es la pendiente (igual a 29.579 mV a 25°C en el caso nernstiano) y $[Cu(II)]$ es la concentración de iones cobre.

El calibrado de la respuesta del electrodo en las condiciones del presente trabajo (fuerza iónica 0.2 M, 25°C y disolvente dioxano-agua (1:1, v/v)) se ha llevado a cabo por dos procedimientos diferentes: a) a partir de las

medidas potenciométricas obtenidas utilizando soluciones de trabajo con contenidos conocidos crecientes de ión cobre(II) (partiendo de una solución inicial de concentración conocida y haciendo adiciones de una solución patrón de Cu(II) desde una bureta). b) apartir de la valoración potenciométrica de una solución de Cu(II) de concentración conocida con una solución patrón de EDTA, a pH 4.0.

Por el primer procedimiento a) se obtienen los valores experimentales que se recogen en la siguiente Tablas V.3A: por el procedimiento b) los valores obtenidos figuran en la Tabla V.3B.

En la Tabla V.4 se muestran los valores experimentales obtenidos a partir de los resultados anteriores para la pendiente de la ecuación de Nernst y para el potencial estandard, de este electrodo selectivo de iones cobre(II) en las condiciones empleadas.

TABLA V.3

Resultados experimentales obtenidos en el calibrado del electrodo selectivo de cobre(II) en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

A. Procedimiento a).

Para cada valoración se dan los siguientes datos: Volumen inicial, V_0 , concentración inicial de cobre(II), [Cu] (en M), concentración(es) (en M) de solución patrón adicionadas, A, B, C, etc.. A continuación se dan los pares de valores experimentales de volumen añadido, v (en ml) y de potencial leído (en mV), E.

Valoración 1

$V_0 = 35 \text{ ml}$; $[\text{Cu}] = 1.08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$;

$A = 1.86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $B = 3.76 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

v_A , E

2.0, -209.7; 3.0, -213.3; 4.0, -216.7; 5.0, -219.1;

6.0, -220.9; 7.0, -222.6; 8.0, -223.9; 9.0, -225.0;

10.0, -226.0.

v_B , E

1.0, -228.1; 2.0, -229.9; 4.0, -232.4; 6.0, -234.6;

8.0, -236.4; 10.0, -237.8; 12.0, -239.1.

Valoración 2

$V_0 = 25 \text{ ml}; [\text{Cu}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M};$

$A = 1.86 \cdot 10^{-2} \text{ M}; B = 4.51 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$

v_A, E

0.0, -177.4; 0.1, -184.5; 0.2, -189.9; 0.3, -192.5;

0.4, -195.0; 0.5, -196.8; 0.6, -198.7; 0.7, -199.9;

0.8, -201.3; 0.9, -202.3; 1.0, -203.5; 1.2, -205.6;

1.4, -207.6; 1.8, -210.6; 2.2, -212.9; 2.6, -214.7;

3.0, -216.1; 4.0, -219.0; 5.0, -221.5; 6.0, -223.4;

8.0, -226.3; 10.0, -228.5.

v_B, E

0.5, -229.7; 1.0, -230.3; 2.0, -232.5; 3.0, -234.1;

4.0, -235.1; 5.0, -236.3; 6.0, -237.2; 8.0, -239.1;

10.0, -240.6; 12.0, -241.7; 14.0, -242.8; 16.0, -243.7;

20.0, -245.3.

Valoración 3

$V_0 = 25 \text{ ml}; [\text{Cu}] = 4.46 \cdot 10^{-7} \text{ M};$

$A = 7.44 \cdot 10^{-4} \text{ M}; B = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C = 1.86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

v_A, E

0.8, -136.3; 1.2, -136.9; 1.6, -140.9; 2.0, -142.8;

2.5, -144.5; 3.0, -145.7; 4.0, -148.1; 5.0, -150.9;

6.0, -152.2; 7.0, -152.9; 8.0, -153.7; 10.0, -155.6;

12.0, -156.8; 14.0, -157.4; 16.0, -158.2; 18.0, -159.6;

20.0, -159.3.

v_e , E

0.5, -173.6; 0.6, -174.9; 0.7, -176.6; 0.8, -177.9;

0.9, -179.0; 1.0, -180.0; 1.2, -181.7; 1.5, -184.1;

2.0, -187.3; 3.0, -191.3; 4.0, -194.5; 5.0, -197.1;

6.0, -199.1; 8.0, -202.3; 10.0, -204.7.

v_c , E

1.0, -208.4; 1.5, -209.9; 2.0, -211.1; 3.0, -213.4;

4.0, -215.3; 5.0, -216.8; 6.0, -218.1; 8.0, -220.3;

10.0, -222.0; 12.0, -223.4; 15.0, -225.2; 20.0, -227.6

B. Procedimiento b)

Para cada valoración se dan los siguientes datos: Volumen inicial, V_0 , concentración inicial de la solución de cobre, $[Cu]$, y concentración del EDTA valorante, $[EDTA]$. A continuación se dan los pares de valores experimentales de volumen añadido, v , y potencial leído, E.

Valoración 4

$V_0 = 25$ ml; $[Cu] = 5.38 \cdot 10^{-3}$ M; $[EDTA] = 2.46 \cdot 10^{-3}$ M.

v , E

0.0, -228.3; 3.0, -226.0; 6.0, -223.6; 9.0, -221.3;

12.0, -219.1; 15.0, -217.3; 20.0, -214.0; 22.0, -212.4;

24.0, -210.9; 26.0, -209.5; 28.0, -207.9; 30.0, -206.4;

32.0, -204.8; 34.0, -203.1; 36.0, -201.5; 38.0, -199.7;

40.0, -197.6; 42.0, -195.5; 44.0, -192.9; 46.0, -190.1;
48.0, -186.6; 48.5, -185.7; 49.0, -183.3; 50.0, -182.2.

Valoración 5

$V_0 = 25 \text{ ml}$; $[\text{Cu}] = 5.27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{EDTA}] = 2.60 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

v, E

0.0, -228.0; 2.0, -226.1; 4.0, -224.5; 6.0, -222.8;
8.0, -221.2; 10.0, -219.6; 12.0, -218.0; 14.0, -216.6;
16.0, -215.1; 18.0, -213.5; 20.1, -211.9; 22.0, -210.4;
24.0, -208.8; 26.0, -207.1; 28.0, -205.3; 30.0, -203.5;
32.0, -201.6; 34.0, -199.5; 36.0, -197.3; 38.0, -195.0;
40.0, -192.3; 42.0, -189.1; 44.0, -185.4; 45.0, -183.1;
46.0, -180.1; 47.0, -176.7; 48.0, -172.6; 49.0, -167.1;
50.0, -160.0.

Valoración 6

$V_0 = 25 \text{ ml}$; $[\text{Cu}] = 3.27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{EDTA}] = 2.59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

v, E

0.0, -218.3; 2.0, -215.7; 4.0, -213.6; 6.0, -211.5;
8.0, -209.4; 10.0, -207.4; 12.0, -206.3; 14.0, -202.9;
16.0, -200.7; 18.0, -198.1; 20.0, -196.0; 22.0, -192.8;
24.0, -189.0; 25.0, -186.6; 26.0, -184.2; 27.3, -180.3;
28.5, -176.2; 29.0, -173.4; 29.2, -172.2; 29.3, -171.3;
30.3, -161.3.

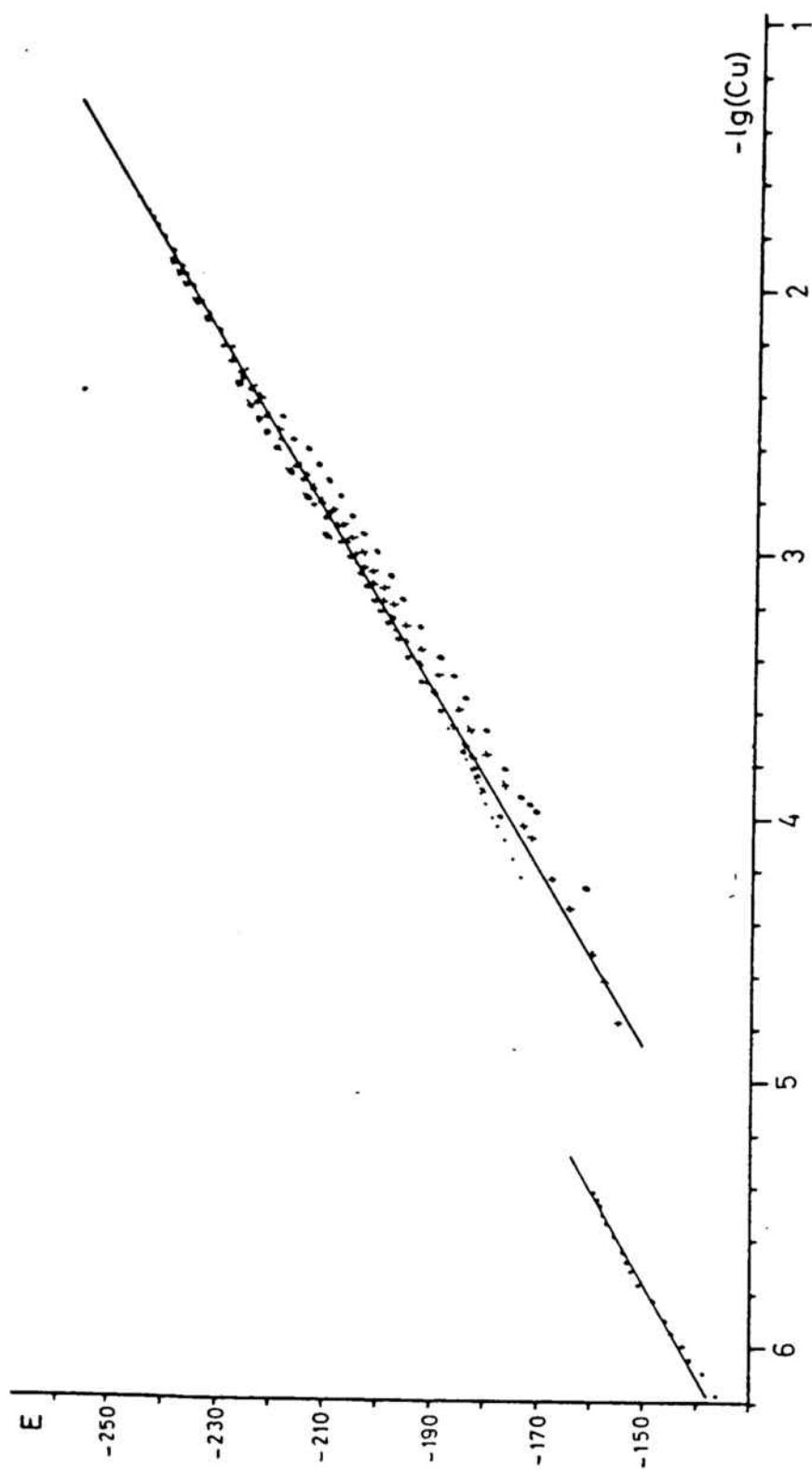


FIGURA V.2: Potencial leído por el electrodo selectivo de ion cobre(II), E_{Cu} , en función de $-\lg(Cu)$ en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C. Los símbolos corresponden a las distintas experiencias realizadas. (Ver texto).

TABLA V.4

Calibrado del electrodo selectivo de cobre(II) en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v). a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C: valores obtenidos del potencial E°_{Cu} y de la pendiente g.

Val. nº	g (mV)	E°_{Cu} (mV)
1	28.20	-292.7
2	28.89	-293.1
3	30.20	-323.9
4	29.48	-294.2
5	31.18	-297.7
6	31.02	-294.4

2.2b.- Preparación del electrodo de amalgama de zinc.

Es conocido el uso de amalgamas de metales como electrodos que permiten conocer, previo calibrado, la concentración del ión metálico correspondiente en una solución en estudio. En este sentido se ha utilizado aquí

un electrodo de amalgama de zinc.

La preparación de una amalgama de zinc puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes: en sólido o en líquido (44). En el primer caso, usado para amalgamas muy ricas en zinc, se trata zinc metálico con una solución acuosa saturada de cloruro de mercurio(II), que contiene una pequeña cantidad de ácido nítrico y en unos 30 minutos se produce amalgamación (50). En el segundo caso, preferible para amalgamas más pobres en zinc, la amalgama se prepara por electrólisis de una sal de iones de zinc(II) utilizando un ánodo de zinc y un cátodo de mercurio (41), o disolviendo una cierta cantidad de zinc metálico en el mercurio metal (44). En el presente trabajo se procedió a la preparación de la amalgama de zinc por electrólisis de una solución de $Zn(NO_3)_2$, aproximadamente 1 M, ligeramente ácida y previamente saturada de nitrógeno (42). Se hizo circular una intensidad de corriente entre 0.6 y 1.0 Ampere hasta que el porcentaje de zinc de la amalgama alcanzó un valor comprendido entre el 0.5 y el 1.5 %. Se utilizó una fuente de alimentación cuyo voltaje es regulable entre 5 y 10 volt,.La amalgama es estable (los electrodos preparados con ella rinden valores de calibrado analogos) durante varios dias conservada bajo una solución diluida de ácido previamente saturada de nitrógeno. Se prepararon cuatro amalgamas diferentes. El porcentaje de zinc en cada una de ellas fue el siguiente:

Amalgama	Peso de Hg	Intensidad(A)	Tiempo(min)	%Zn
1	13.061	0.6	12	1.12
2	14.375	0.6	15	1.27
3	12.668	0.8	10	1.28
4	13.960	1.0	10	1.50

Estas amalgamas se utilizaron para rellenar electrodos en forma de J (descrito por Holloway y Reilley (43), ver

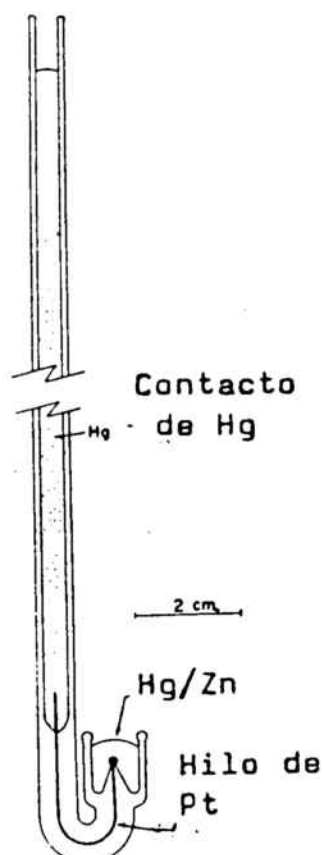


figura adjunta). Debido a la geometria de este electrodo debe procurarse que exista siempre un medio de agitaci3n (burbujeo del nit3rgeno) casi tangencial a la superficie de la amalgama, sin que esta llegue a sufrir vibraciones, para evitar fluctuaciones en las lecturas y excesos locales de concentraci3n de iones zinc sobre la superficie del electrodo.

2.2c. Calibrado del electrodo de amalgama de zinc

La calibraci3n de estos electrodos se realiz3 a partir de las lecturas de f.e.m. de una celda potenci3mtrica del tipo: E.R / Soluci3n de trabajo /E. Amalgama. donde la soluci3n de trabajo es inicialmente una soluci3n de medio

iónico (nitrato de potasio 0.2 M en agua dioxano (1:1, v/v)) exenta de zinc a la cual se adicionan volúmenes medidos de una solución patrón de nitrato de zinc (en el mismo disolvente y a la misma fuerza iónica), o bien una solución patrón de iones zinc (nitrato de zinc) que se valora con una solución de EDTA (todo en el mismo disolvente y a la misma fuerza iónica).

A partir de las lecturas de f.e.m. obtenidas se determinó el intervalo de concentraciones dentro del cual el comportamiento de los electrodos es nernstiano, la reproducibilidad de las lecturas y la reversibilidad del electrodo. En la Tabla V.5, figuran los valores obtenidos de g (pendiente de la ecuación que relaciona E con el logaritmo de la concentración de iones zinc) y de los intervalos de concentración de zinc dentro de los cuales existe linealidad en dicha relación. Se observa que no existe una concordancia satisfactoria con el valor teórico de 29.57 mV de dicha pendiente. Ello se atribuye a variaciones de la respuesta del electrodo de amalgama con la variación de pH que se produce durante la valoración en el medio agua-dioxano empleado, comportamiento ya observado en medio acuosos por diversos autores (48). Efectivamente, como se demuestra en la figura V.3, la respuesta del electrodo de amalgama de zinc es sensible al pH, como lo es a la concentración de zinc: mientras que a pH constante es solo sensible a la concentración de zinc (ver figura V.4).

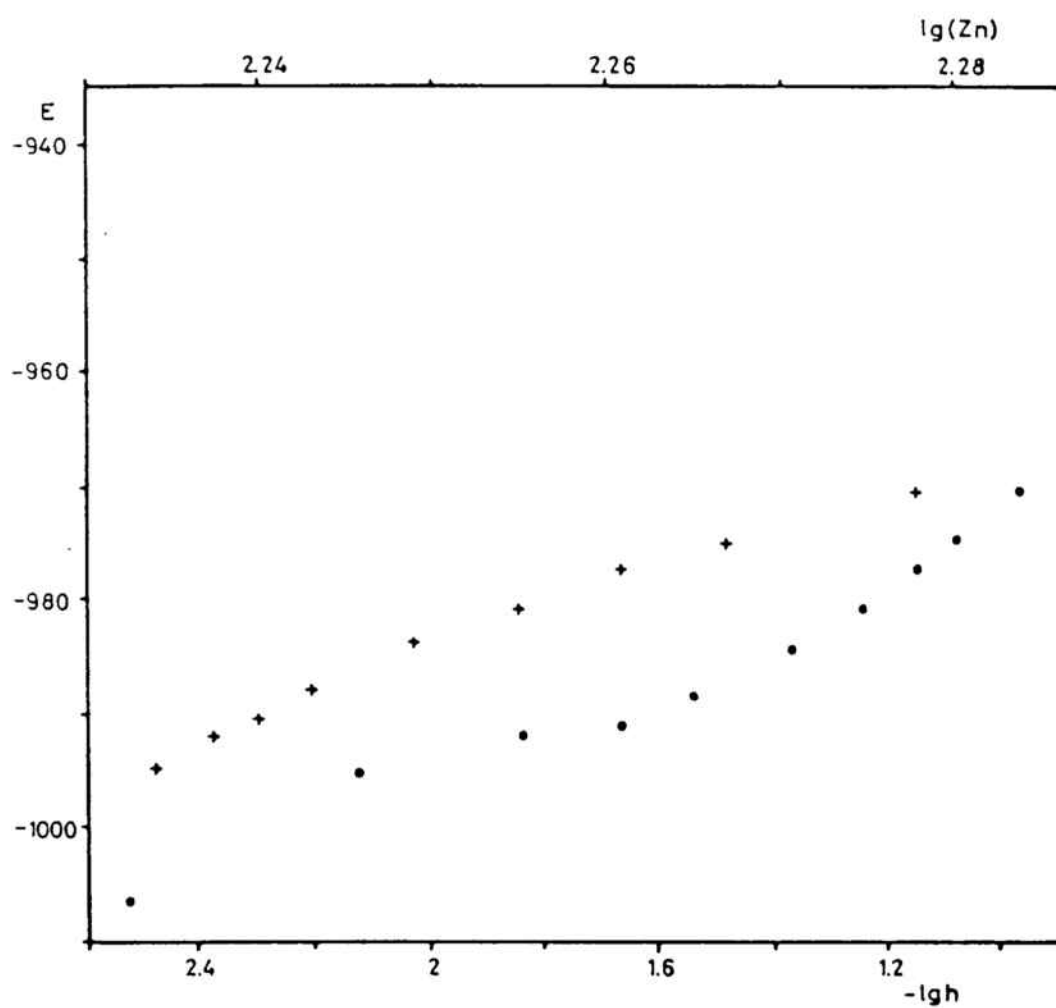


FIGURA V.3: Variación de la respuesta del electrodo de amalgama de zinc con el pH (●) y el logaritmo de la concentración de zinc (+) en medio dioxano-agua.

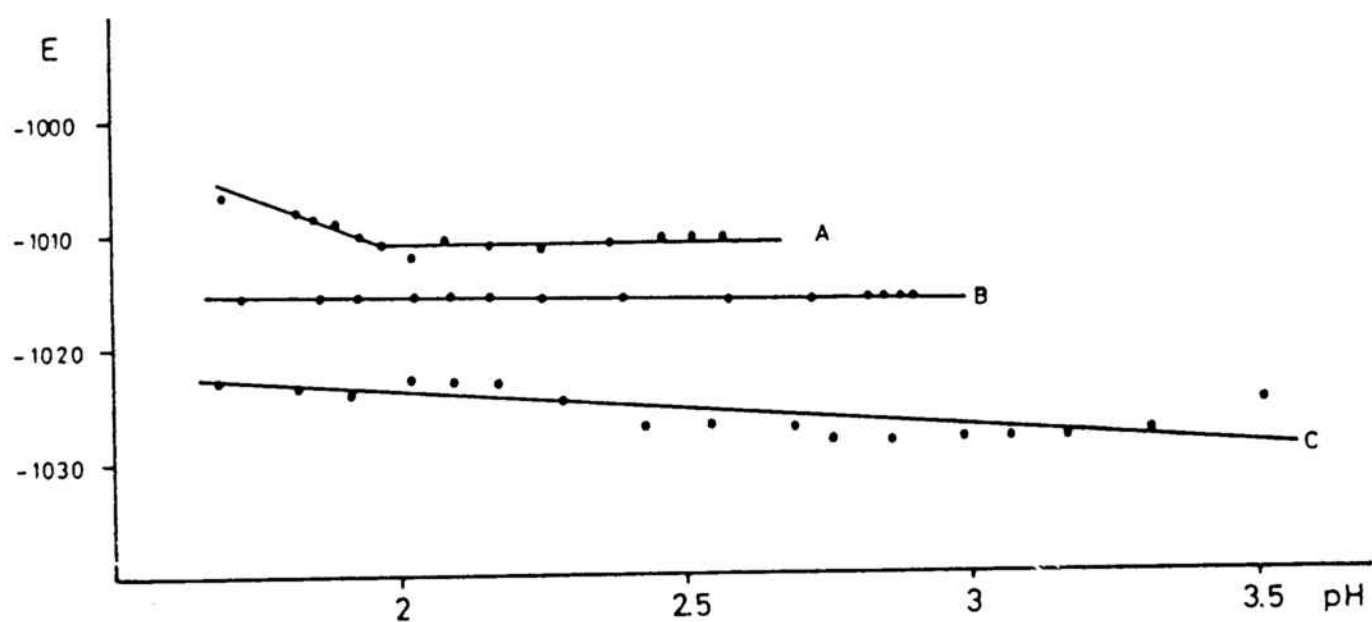


FIGURA V.4: Variación de lectura del potencial del electrodo de amalgama de zinc con el pH a tres concentraciones de zinc: A = $1.01 \cdot 10^{-2}$ M; B = $5.0 \cdot 10^{-3}$ M y C = $1.0 \cdot 10^{-3}$ M.

Segun Ferrin y Sayce (48) los valores óptimos de la pendiente g , del electrodo de amalgama de zinc en medio acuoso se obtienen cuando el calibrado se realiza a pH constante de 5.5.

Se ha procedido al calibrado a varios valores constantes del pH, obteniéndose los valores de g que se muestran en la Tabla V.6, en la que se observa que entre pH 5.0 y 5.5 el comportamiento del electrodo de amalgama de zinc en agua-dioxano es satisfactoriamente nernstiano.

En la Tabla V.7, se recogen los resultados experimentales dados de los experimentos de calibración realizados. Se dan en la Tabla los valores del potencial medido, del pH y de la concentración de zinc para cada punto, con indicación de los valores E° y g correspondientes a cada experimento. En las figuras V.5 y V.6. se muestran las representaciones gráficas del potencial leído vs. la concentración de zinc(II) para cinco de las experiencias realizadas a pH constante.

TABLA V.5

Valores de la pendiente g para las amalgamas 1 y 2.

=====			
Experiencia		g	Intervalo de Conc.

	Adición	Valoración	(mM)
	de [Zn]	con [EDTA]	

1.3	23.3	-	0.32 - 11
1.4	20.4	18.3	0.32 - 6.3
1.5	20.9	-	0.25 - 5.0
1.6	20.5	-	0.25 - 12.5
1.7	20.9	-	0.7 - 6.0
2.1	22.8	-	0.12 - 6.3
2.2	18.5	-	0.25 - 6.3
=====			

TABLA V.6

Valores de la pendiente g, obtenidos a pH constante.

Experiencia	pH	g (mV)
2.d	6.3	25.45 ± 0.9
2.c	5.4	30.00
2.3	5.9	27.37
3.6	5.0	29.92 ± 0.6
3.7	5.5	26.33 ± 0.4
3.8	5.3	26.03 ± 0.5
4.1	5.4	22.60 ± 1.5
4.2	4.0	28.80
4.3	5.5	26.40 ± 0.5

Nota : Los intervalos de validez han sido obtenidos por cálculo con un 95% de confianza, cuando no consta intervalo de de validez g ha sido obtenida graticamente.

TABLA V.7

Valores experimentales de pH. lectura de potencial del electrodo de amalgama y concentración de zinc para dos de las experiencias realizadas

Experiencia 3.6

$g = 29.9 \pm 0.6$; $E^\circ = -947 \pm 2$; pH = 5.00

E..... (mV), [Zn] (mM)

-1072.2, 0.068; -1061.0, 0.136; -1057.4, 0.204;
-1053.3, 0.272; -1048.6, 0.408; -1045.1, 0.543;
-1042.2, 0.677; -1037.6, 0.945; -1032.8, 1.340;
-1031.3, 1.600.

Experiencia 4.1

$g = 22.6 \pm 1.5$; $E^\circ = -959 \pm 5$; pH = 5.4

E..... (mV), [Zn] (mM)

-1053.8, 0.068; -1048.9, 0.136; -1044.9, 0.204;
-1038.4, 0.272; -1036.3, 0.339; -1034.7, 0.408;
-1032.2, 0.542; -1031.0, 0.676; -1029.5, 0.809;
-1027.5, 0.942; -1025.5, 1.070; -1024.0, 1.340;
-1021.5, 2.000.

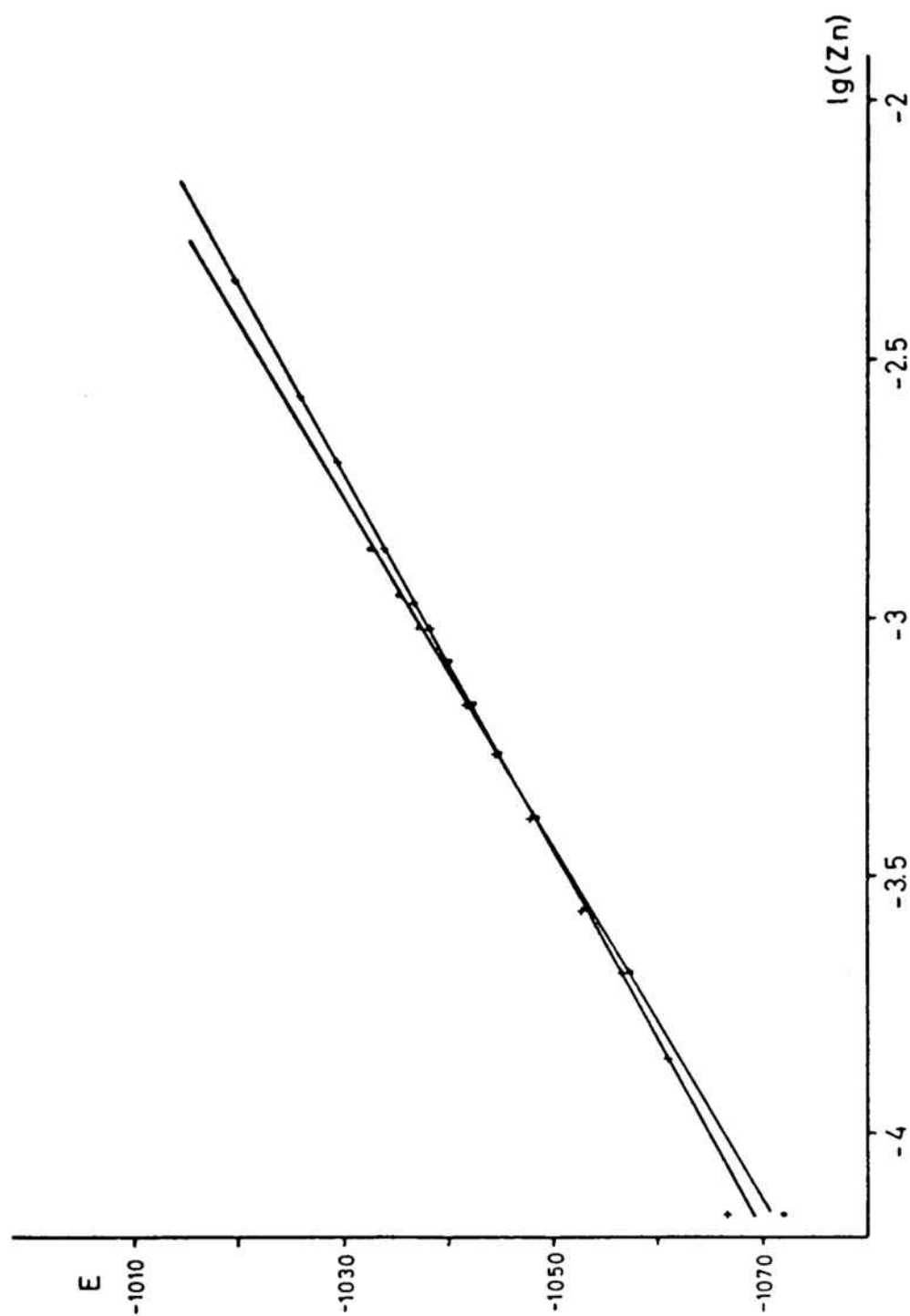


FIGURA V.5: Potencial leído por el electrodo de amalgama de zinc, E_{zn} , en función de $-\log [Zn]$ en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C a pH constante de 5.0. Los símbolos corresponden a las distintas experiencias realizadas; '+' indica la experiencia con un valor de $g = 29.57$ mV y '•' indica la experiencia con un valor de $g = 27.22$ mV.

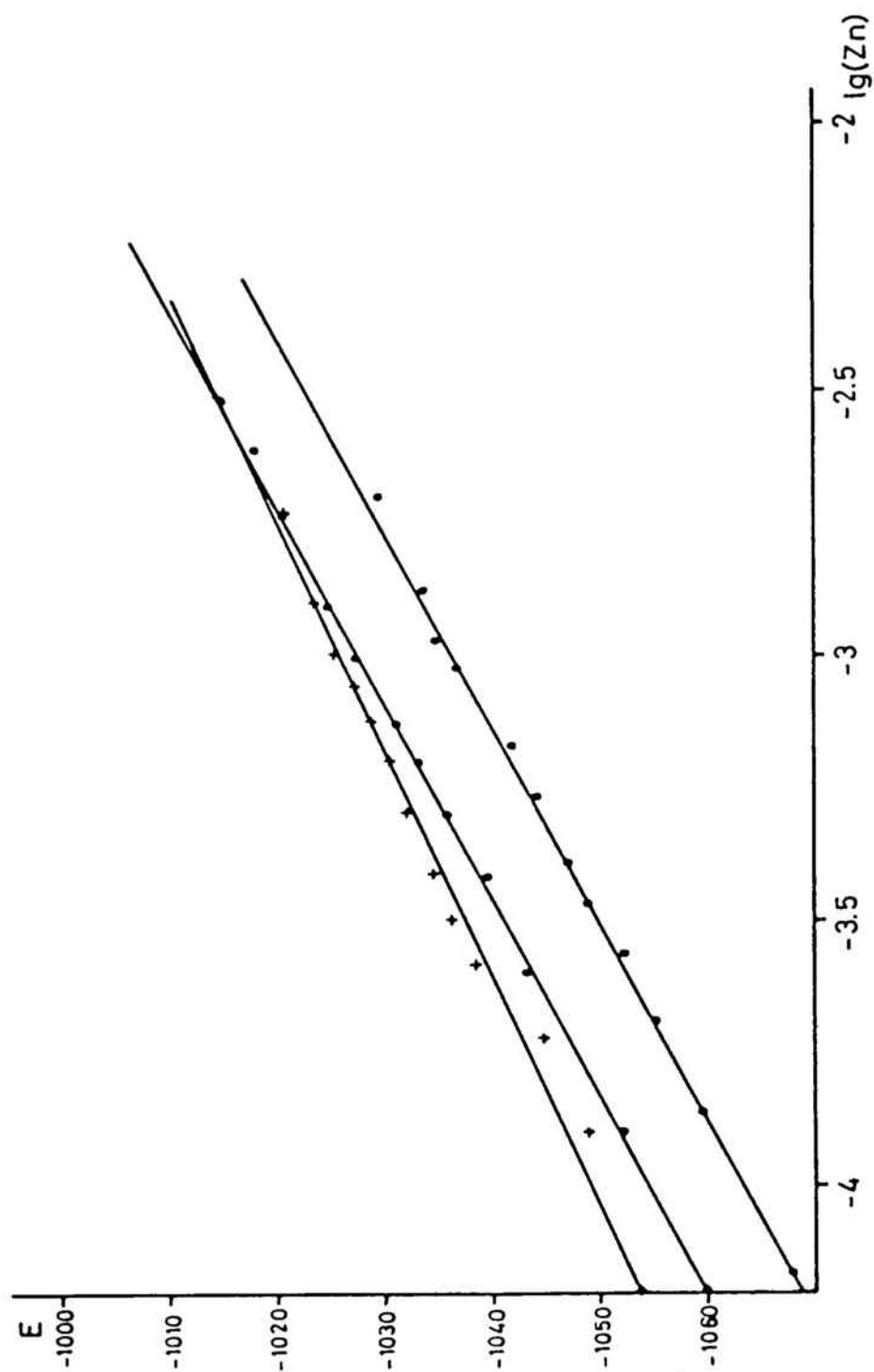


FIGURA V.6: Potencial leído por el electrodo de amalgama de zinc, $E_{r,z}$, en función de $-\lg(Zn)$ en solución en dicloro-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C a pH constante de 5.5. Los símbolos corresponden a las distintas experiencias realizadas. (Valores obtenidos de $g = 26.6$, 22.14 y 26.68 mV).

V.3.- Método de Trabajo

3.1.- Protonación de ácido picolínico

A una solución con una concentración de ácido mineral conocida y conveniente, por ejemplo 0.2 M en ácido nítrico, $\text{pH} \approx 0.7$, contenida en la celda de valoración, calibrada previamente según el método de Gran (51) tal como se ha descrito en el capítulo I, se añade una cantidad perfectamente conocida de ácido picolínico, sólido o en solución. La solución resultante así obtenida se valora con hidróxido de potasio patrón y después de cada adición se procede a la lectura de la f.e.m., (la estabilización de las lecturas se produce antes de los tres minutos). En el transcurso de la valoración se pasa de la forma H_2pic^+ presente inicialmente hasta la forma totalmente desprotonada pic^- .

3.2.- Complejación en el sistema $\text{Cu(II)}-\text{pic}$

Una solución que contiene una concentración de ácido mineral conocida y conveniente (por ejemplo 0.2 M en ácido nítrico, $\text{pH} \approx 0.7$) se coloca en la celda de valoración, que utiliza un electrodo de vidrio como electrodo indicador. Se procede al calibrado de esta celda según el método de Gran. Al llegar a la acidez adecuada se desconecta el electrodo de vidrio y se conecta el electrodo

selectivo de ion cobre como indicador. Mediante adiciones sucesivas de una solución patrón de ion cobre(II) en las condiciones de trabajo (50% de dioxano y fuerza iónica 0.2 M) y las correspondientes lecturas de f.e.m. se procede al calibrado del nuevo electrodo indicador. A continuación se adiciona desde una bureta cantidades exactamente conocidas de una solución patrón de ácido picolínico y se lee el potencial del electrodo selectivo de ion cobre después de cada adición. La estabilización de las lecturas se consigue no más lentamente que en la volumetria de neutralización antes descrita. La valoración se da por finalizada cuando se alcanza una relación molar ligando/metal de 10:1 como máximo.

La complejación del ion cobre(II) por el ácido picolínico tiene lugar ya en medio francamente ácido por lo que si se utiliza el electrodo de vidrio como electrodo indicador las lecturas de f.e.m. obtenidas muestran una variación muy pequeña durante el transcurso de la complejación. Las lecturas del electrodo de vidrio no se pueden, pues, utilizar para el cálculo de las constantes de estabilidad, sino solo las del electrodo selectivo de ion cobre.

3.3.- Complejación en el sistema Zn(II)-pic

Para el estudio de los equilibrios de complejación en

el sistema Zn(II)-pic se pensó, por analogía con el sistema anterior (Cu(II)-pic), en la utilización de un electrodo indicador sensible a la concentración de ión metálico, por lo que, se procedió a la preparación y posterior calibrado de un electrodo de amalgama de zinc (ver apartado V.2.2b y 2c).

Para el calibrado de este electrodo se procedió como se ha descrito, del siguiente modo: a una solución 0.2 M en nitrato de potasio disuelto en la mezcla dioxano-agua (1:1, v/v) se añadió desde una bureta volúmenes de una solución patrón de zinc(II); después de cada adición se reguló el pH a un valor comprendido entre 5.0 y 6.0 (ya que es en este intervalo donde las lecturas del electrodo de amalgama alcanzan más rápidamente el equilibrio y son más estables) y se procedió a la lectura de la f.e.m.: los resultados se utilizaron para calcular el potencial normal del electrodo de amalgama y el valor de la pendiente g , para cada experiencia.

Para el estudio de los equilibrios de complejación, a la solución final del calibrado anterior se adicionan volúmenes conocidos de una solución patrón de picolinato de potasio, ajustando después de cada adición el pH al valor inicial constante (mediante adiciones de una solución de ácido nítrico o de hidróxido de potasio). Después de cada adición se procede a la lectura del potencial del electrodo de amalgama. La experiencia se da por finalizada cuando la

concentración de ión zinc(II) libre alcanza el valor límite inferior de linealidad de la respuesta del electrodo.

Se procedió también al estudio de los equilibrios de complejación del sistema Zn(II)-pic mediante electrodo de vidrio, realizando dos tandas de experiencias. En una de ellas, se trabajó entre los márgenes de pH de 1.0 a 1.8 y se alcanzaron relaciones molares ligando/metal que no superaron el valor de 3.6:1, todo ello para asegurar la formación preponderante del complejo 1:1. En la segunda tanda de experiencias se trabajó entre pH 1.3 y 4 y se alcanzaron relaciones molares ligando/metal más altas (hasta 10:1) para favorecer además la formación de los complejos 1:2 y 1:3.

El sistema de trabajo en este caso consistió en unas valoraciones previas del medio iónico para calibrar el sistema electródico según Gran (ver capítulo I) seguidas, después de la adición de cantidades medidas de ácido picolínico y de zinc(II), por la valoración con hidróxido de potasio de la solución obtenida. Se procedió a las lecturas de potencial del electrodo de vidrio después de cada adición de base.

V.4.- Resultados

4.1.- Resultados del estudio de los equilibrios de protonación del ácido picolínico.

En la TABLA V.8 se dan los resultados experimentales obtenidos en las diversas valoraciones realizadas. Algunas curvas de valoración se representan en la figura V.7.

A partir de estos datos se han calculado las curvas de formación (\bar{n} vs. $-\log h$) correspondientes a cada valoración (figura V.9). Se obtienen dos saltos bien diferenciados indicando valores de $\log K_{w1}$ y de $\log K_{w2}$ bastante separados, por lo que un primer par de valores aproximados de estas constantes pueden obtenerse gráficamente a partir de los valores correspondientes a grados de formación semienteros (para $\bar{n} = 3/2$, $\log K_{w2} = 1.5$; para $\bar{n} = 1/2$, $\log K_{w1} = 5.4$).

Se han aplicado métodos de cálculo numérico para el cálculo de los valores óptimos de estas constantes, mediante el uso de los programas LETAGROP (53) y MINIGLASS (52). Los valores obtenidos por el método gráfico han sido empleados como primeros valores para las iteraciones respectivas. En la figura V.8 se muestra la distribución de los residuales según proporciona el output del programa MINIGLASS.

En todos los cálculos se ha tenido en cuenta la existencia de un potencial de unión líquida y se ha tomado el valor de $j_w = 16.14 \text{ mV.mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ (ver capítulo I).

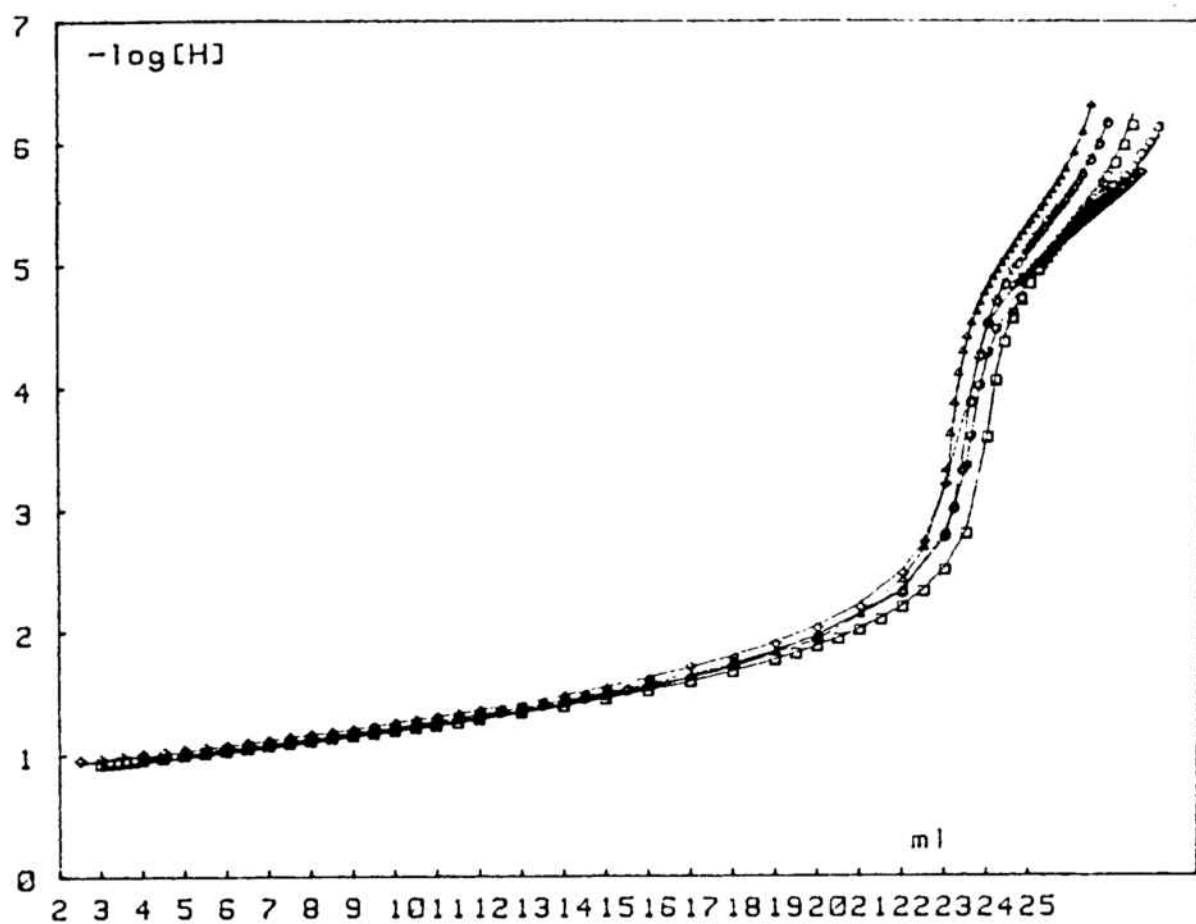


FIGURA V.7: Curvas de valoración obtenidas en el estudio del sistema H-pic en solución en dicxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

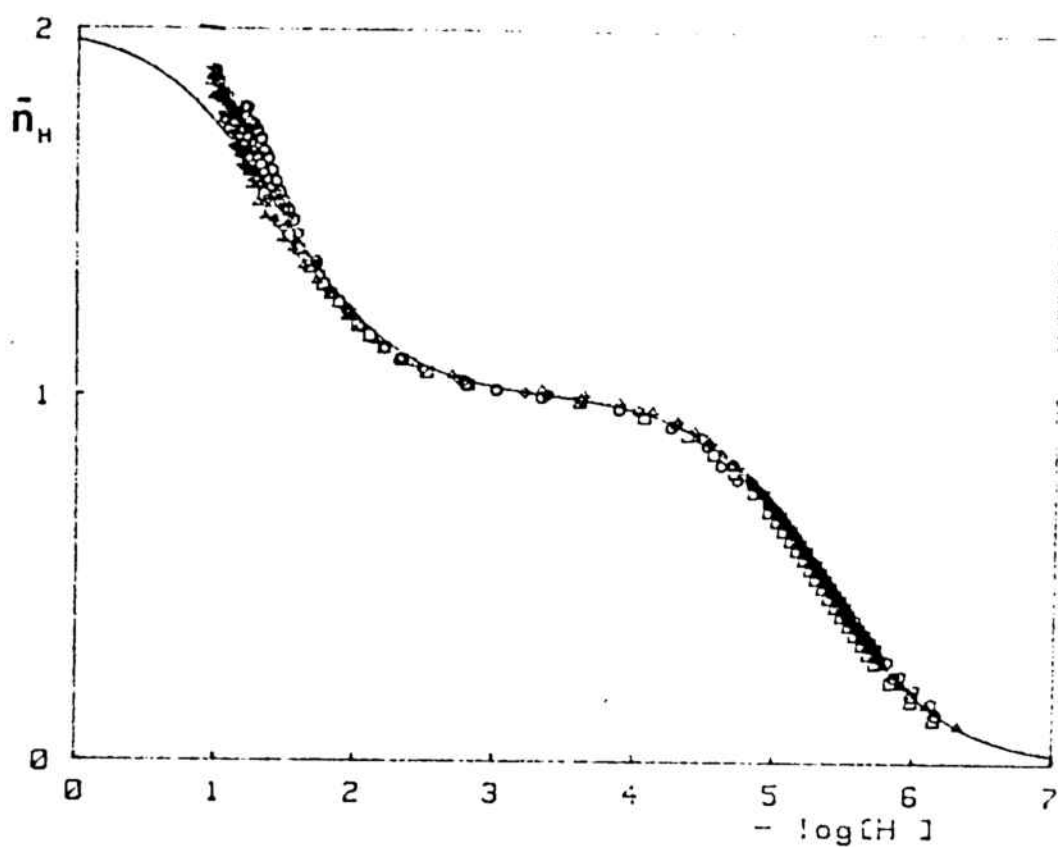


FIGURA V.9: Curva de formación obtenida en el estudio del sistema H-pic en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

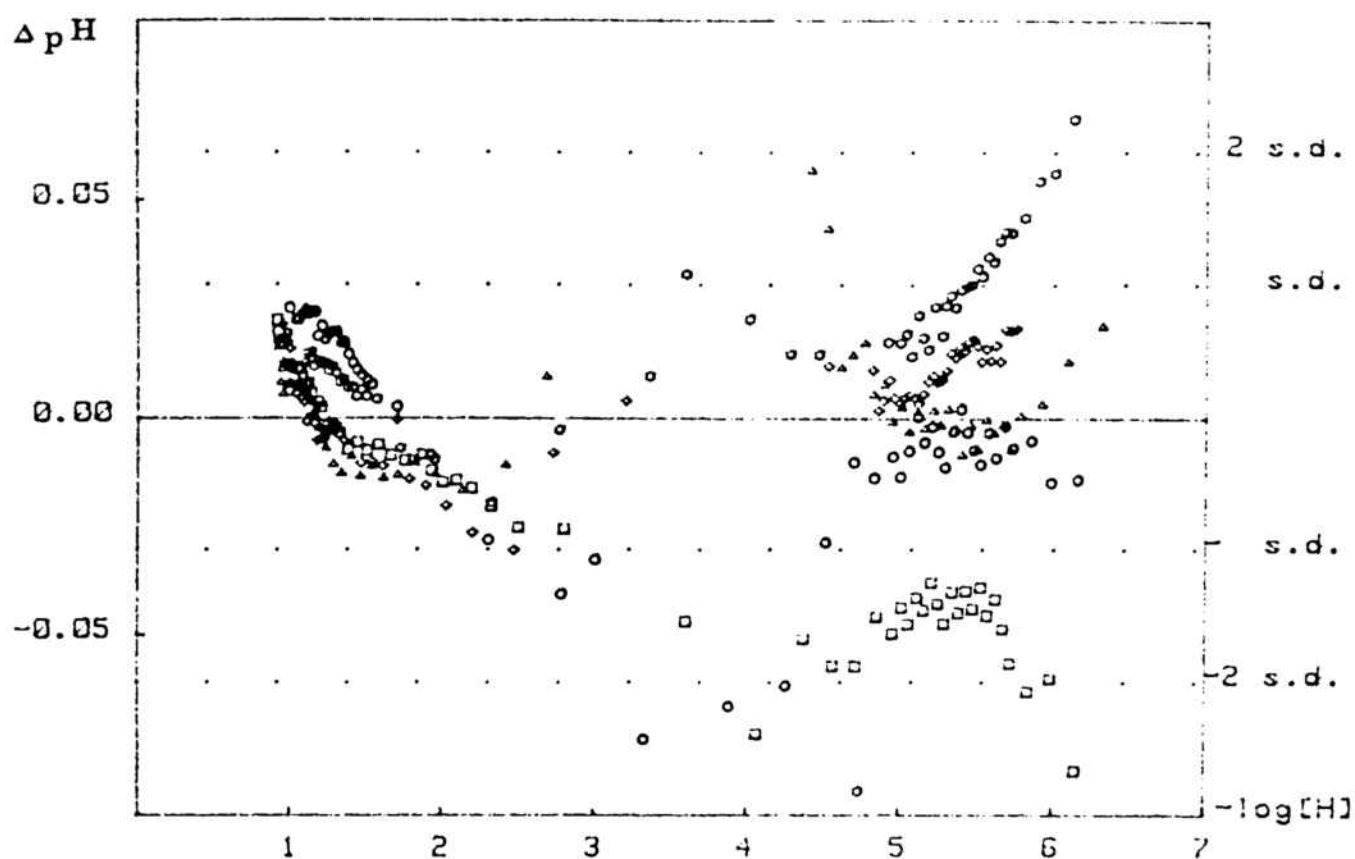


FIGURA V.8: Distribución de errores (calculada con el programa MINIGLASS respecto al pH) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema H-pic en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

TABLA V.8

Resultados de las valoraciones potenciométricas del ácido picolínico (en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y BSEC) con hidróxido de potasio.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estándar, g. concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), concentración inicial de ácido picolínico y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de valorante y potencial leído correspondiente.

Valoración 1

64	25.00	399.80	59.157	-0.1963	0.03020	0.13850		
3.00	347.2		3.20	346.9	3.40	346.5	3.60	346.1
3.80	345.6		4.00	345.1	4.50	344.2	5.00	342.9
5.50	341.7		6.00	340.6	6.50	339.2	7.00	337.9
7.50	336.7		8.00	335.5	8.50	334.1	9.00	332.9
9.50	331.7		10.00	330.2	10.51	328.8	11.00	327.6
11.50	326.1		12.00	324.6	13.00	321.4	14.00	318.2
15.00	314.4		16.00	310.5	17.00	306.0	18.00	301.2
19.00	295.6		19.50	292.4	20.00	288.8	20.50	285.1
21.00	280.8		21.50	275.6	22.00	269.5	22.50	261.9
23.00	251.4		23.50	233.7	24.00	186.7	24.20	159.3
24.40	140.8		24.60	129.6	24.80	120.7	25.00	112.6
25.20	106.3		25.30	102.9	25.40	100.2	25.50	97.0
25.60	94.4		25.70	91.3	25.80	83.9	25.90	81.5
26.00	83.4		26.10	81.0	26.20	78.0	26.30	75.6
26.40	72.4		26.50	69.9	26.60	66.7	26.70	64.0
26.80	61.2		26.90	64.4	27.00	46.7	27.40	35.3

Valoración 2

59	25.00	398.50	59.157	-0.2033	0.02916	0.18850		
4.00	344.3		4.50	343.2	5.00	341.8	5.50	340.5
6.00	339.2		6.50	338.0	7.00	336.6	7.50	335.2
8.00	333.9		8.50	332.6	9.00	331.4	9.50	330.0
10.00	328.7		10.50	327.2	11.00	325.9	12.00	322.9
13.00	319.6		14.00	315.7	15.00	312.0	16.00	307.5
17.00	302.8		18.00	297.2	19.00	290.5	20.00	282.6
21.00	272.1		22.00	255.0	22.50	239.3	23.00	201.5
23.10	183.8		23.20	168.6	23.30	154.4	23.40	143.9
23.50	136.8		23.60	130.3	23.72	125.0	23.80	120.7
23.90	115.9		24.00	112.4	24.10	108.4	24.20	105.3
24.30	101.7		24.40	98.8	24.50	95.4	24.60	92.6
24.70	89.4		24.80	86.7	24.90	83.6	25.00	81.0
25.10	78.5		25.20	75.2	25.30	72.6	25.40	69.2
25.50	66.3		25.60	63.0	25.70	60.0	25.80	56.0
26.00	48.0		26.20	37.9	26.40	24.6		

Valoración 3

63	25.00	398.40	59.157	-0.2033	0.05040	0.18875		
2.50	344.0	3.00	342.9	3.50	341.7	4.00	340.5	
4.50	339.4	5.00	338.3	5.50	337.1	6.00	335.9	
6.50	334.6	7.00	333.5	7.50	332.0	8.00	330.7	
8.50	329.5	9.00	328.0	9.50	326.5	10.00	324.7	
10.50	323.2	11.00	321.6	11.50	320.1	12.00	318.5	
14.00	311.5	15.00	307.4	16.00	303.0	17.00	297.4	
18.00	292.6	19.00	286.1	20.00	278.3	21.00	268.0	
22.00	251.8	22.50	236.6	23.00	208.5	24.00	129.9	
24.60	112.7	24.72	110.5	24.80	108.6	24.90	106.2	
25.00	104.4	25.10	102.5	25.20	100.5	25.30	98.6	
25.40	96.8	25.50	95.1	25.60	93.2	25.70	91.3	
25.80	89.5	25.90	87.9	26.00	86.2	26.10	84.4	
26.20	82.5	26.30	80.9	26.40	79.1	26.50	77.5	
26.60	75.7	26.70	74.0	26.80	72.4	26.90	70.9	
27.00	69.0	27.10	67.4	27.20	65.4	27.30	63.3	
27.40	61.5	27.50	59.6	27.60	57.6			

Valoración 4

62	25.00	399.00	59.157	-0.2022	0.03400	0.19000		
0.00	352.4	1.00	350.2		2.00	347.6	3.00	345.2
4.00	342.7	5.00	340.3		6.00	337.9	6.50	336.3
7.00	334.9	7.50	333.6		8.00	332.2	8.50	331.0
9.00	329.5	9.50	328.3		10.00	326.8	10.50	325.3
11.00	323.9	11.50	322.3		12.00	320.7	12.50	319.1
13.00	317.3	13.50	315.7		14.00	313.9	16.00	306.1
18.00	295.9	20.00	282.4		22.14	255.0	23.00	228.1
23.20	214.6	23.40	191.5		23.60	163.1	23.80	146.5
24.00	134.3	24.20	125.1		24.40	117.9	24.60	111.0
24.80	106.0	25.00	100.6		25.10	98.3	25.20	95.7
25.30	93.8	25.40	91.3		25.50	88.9	25.60	87.0
25.70	84.6	25.80	82.7		25.90	80.3	26.00	78.4
26.10	76.0	26.20	74.1		26.30	71.7	26.40	69.3
26.50	67.2	26.60	64.2		26.70	62.6	26.80	60.0
26.90	57.2	27.00	54.8		27.20	48.9	27.40	42.2
27.60	34.0	27.80	23.6					

Valoración 5

59	25.00	399.70	59.157	-0.2022	0.04240	0.19100		
4.00	342.3	5.00	340.2		6.00	338.0	6.50	336.3
7.00	334.9	7.50	333.4		8.00	332.0	8.50	330.8
9.00	329.3	9.50	327.9		10.00	326.4	10.50	325.0
11.00	323.4	11.50	321.9		12.00	320.4	12.50	318.7
13.00	317.1	13.50	315.3		14.00	313.6	14.50	311.6
15.00	309.7	16.00	305.5		18.00	296.2	20.00	282.9
22.00	260.7	23.00	234.4		23.50	199.5	23.60	185.3
23.80	160.8	24.00	144.9		24.20	133.8	24.60	125.5
24.80	118.5	25.00	107.1		25.20	102.3	25.30	99.9
25.40	98.0	25.50	95.3		25.60	93.5	25.70	91.6
25.80	89.0	25.97	86.0		26.00	85.0	26.10	82.9
26.20	81.1	26.30	78.9		26.41	76.7	26.50	74.9
26.60	72.7	26.70	70.8		26.80	68.5	26.90	66.5
27.00	64.1	27.10	61.8		27.20	59.6	27.40	54.7
27.60	49.1	27.80	43.3		28.00	36.0		

TABLA V.9

Valores obtenidos para las constantes de protonación del ácido picolínico en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

Tratamiento Numérico según			
	LETAGROP		MINIGLASS
	Val 1*	Val 4°	c
log B ₁	5.37 ± 0.04	5.381 ± 0.007	5.356 ± 0.003
log B ₂	6.93 ± 0.05	6.80 ± 0.04	6.81 ± 0.015
Desv. Estandar	1.351	1.585	0.030
U	0.513 10 ³	0.706 10 ³	0.270

a) En el programa LETAGROP, val 1 implica una función de minimización expresada en los residuales respecto a concentraciones totales de ácido.

b) val 4 implica que en la función de minimización los residuales se calculan respecto lecturas de f.e.m..

c) La desviación estandar (Sigy en el programa LETAGROP) del programa MINIGLASS esta referida a unidades de pH.

4.2.- Resultados del estudio de los equilibrios de complejación en el sistema Cu(II)-pic

En la Tabla V.10 se dan las condiciones iniciales de cinco de las diez valoraciones realizadas en el estudio de los equilibrios de complejación en el sistema Cu(II)-pic y en la Tabla V.11 los resultados experimentales correspondientes a dichas valoraciones.

Estos datos experimentales se han sometido a tratamiento numérico mediante los programas de cálculo por ordenador MINQUAD y SUPERQUAD. Estos programas sólo aceptan el modelo que incluye los dos complejos 1:1 y 1:2.

En la Tabla V.12 se muestran los valores obtenidos para las constantes de formación de estos complejos y los parámetros estadísticos correspondientes a los conjuntos de datos tratados, suministrados por cada programa utilizado.

TABLA V.10

Condiciones experimentales iniciales de cada una de las valoraciones realizadas en el estudio Cu(II)-pic en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C.

Val. nº	V.	[pic]	[Cu]	[H]
1	45.00	0.0998	0.00418	0.09530
2	50.00	0.0998	0.00188	0.12440
3	45.00	0.1720	0.02080	0.07960
4	35.00	0.0998	0.00168	0.09480
5	40.00	0.0998	0.00235	0.07700

TABLA V.11

Resultados de las valoraciones potenciométricas realizadas para el estudio de los equilibrios de complejación en el sistema Cu(II)-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estándar, $g = 29.57$, concentración de ácido picolínico valorante, cero, concentración inicial de metal y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de ácido picolínico valorante y lectura de potencial del electrodo selectivo de cobre.

Valoración 1

25	45.00	334.60	29.570	0.0998	0.00000	0.00418	0.09530	
0.25	263.0	0.50	261.1	0.75	259.2	1.00	257.0	
1.25	254.9	1.50	252.3	1.75	249.7	2.00	246.7	
2.25	243.5	0.50	240.0	2.75	236.3	3.00	232.1	
3.25	227.4	3.50	222.6	3.75	217.6	4.00	212.2	
4.25	207.2	4.50	202.6	4.75	193.3	5.00	193.9	
5.50	186.9	6.00	180.9	6.50	175.8	7.00	171.4	
7.50	167.5							

Valoración 2

30	50.00	334.50	29.570	0.0998	0.00000	0.00188	0.12446	
0.13	251.9	0.25	249.4	0.38	247.6	0.50	245.6	
0.60	244.9	0.70	243.2	0.80	241.3	0.90	237.7	
1.00	237.9	1.10	236.1	1.20	234.1	1.30	231.9	
1.40	229.4	1.50	227.5	1.60	225.4	1.70	223.5	
1.90	221.3	1.90	213.9	2.00	216.9	2.15	214.2	
2.25	212.0	2.33	209.7	2.50	207.5	2.63	205.7	
2.75	203.3	2.83	201.4	3.00	199.7	3.13	197.9	
3.25	195.1	3.33	194.1					

Valoración 3

CUPIC3

34	45.00	333.10	29.570	0.1720	0.00000	0.02080	0.07960	
0.05	253.0	0.10	252.0	0.15	250.7	0.20	249.5	
0.25	248.3	0.30	246.6	0.35	245.5	0.40	244.1	
0.45	242.1	0.50	240.8	0.55	239.3	0.60	237.6	
0.65	235.1	0.70	233.6	0.75	230.7	0.80	228.8	
0.85	226.4	0.90	223.6	0.95	221.6	1.00	219.9	
1.05	215.9	1.10	213.7	1.20	208.8	1.25	206.5	
1.30	203.8	1.35	201.2	1.40	199.4	1.45	197.5	
1.50	195.7	1.55	193.7	1.60	192.1	1.65	190.0	
1.70	188.2	2.00	180.3					

Valoración 4

CUPIC4

19	35.00	335.80	29.570	0.0998	0.00000	0.00268	0.09430	
0.25	256.2	0.50	252.6	0.75	247.9	1.00	243.4	
1.25	238.0	1.50	231.8	1.75	225.3	2.00	217.5	
2.25	210.2	2.50	203.2	2.75	196.7	3.00	191.4	
3.25	186.9	3.50	183.1	3.75	179.7	4.00	176.6	
4.25	173.9	4.50	171.4	4.75	169.4			

Valoración 5

CUPIC5

32	40.00	334.50	29.570	0.0998	0.00000	0.00235	0.07700	
0.13	255.4	0.25	253.5	0.38	251.3	0.50	249.8	
0.60	247.6	0.70	245.7	0.80	243.6	0.90	241.3	
1.00	239.3	1.10	236.9	1.20	233.7	1.30	231.5	
1.40	228.7	1.50	225.3	1.60	222.5	1.70	219.3	
1.90	215.3	1.90	212.2	2.00	209.3	2.13	205.0	
2.25	201.0	2.38	197.5	2.50	194.1	2.63	191.0	
2.75	189.0	2.83	186.1	3.00	181.7	3.25	179.6	
3.50	175.7	3.75	172.7	4.00	167.3	4.25	164.4	

TABLA V.12

Valores de las constantes de formación de los complejos 1:1 y 1:2 en el sistema Cu(II)-pic, obtenidos mediante los programas MINQUAD (54) y SUPERQUAD (55). Número de curvas de valoración analizadas = 10; puntos experimentales tratados = 275.

MINIQUAD		SUPERQUAD	
		Mode 0	Mode 1
log B ₁	8.702 ± 0.006	8.766 ± 0.001	8.747 ± 0.006
log B ₂	16.969 ± 0.008	16.926 ± 0.007	16.921 ± 0.008
X²	268.5	37.52	21.2
Sigma	-	5.1	1.5
U	1.54 · 10 ⁻⁴	-	-
SK	-0.23	-	-
K	12.40	-	-
F	0.00086	-	-

4.3.- Resultados del estudio de los equilibrios de complejación en el sistema $Zn(II)$ -pic.

El estudio de este sistema, como ya se ha indicado, se ha realizado mediante tres series de experiencias.

En la primera serie se han valorado soluciones de ión zinc con solución valorante de ácido picolínico, utilizando un electrodo de amalgama de zinc. En esta serie se obtienen sólo valores aproximados de las constantes, ya que al pH constante (entre 5.0 y 6.0) al cual se han realizado estas experiencias el ácido picolínico se halla totalmente desprotonado, los equilibrios se hallan fuertemente desplazados hacia la formación de los complejos y sólo puede seguirse con cierta precisión la formación del complejo 1:3. En la Tabla V.13 se dan las condiciones iniciales de las valoraciones realizadas en esta serie de experiencias y en la Tabla V.14 los resultados experimentales potenciométricos que corresponden a dichas valoraciones.

En la segunda serie de experiencias se han realizado valoraciones de neutralización de soluciones que contenían concentraciones diversas de $Zn(II)$ y de ácido picolínico utilizando el electrodo de vidrio como electrodo indicador.

En la Tabla V.15 se dan las condiciones iniciales de las valoraciones realizadas y en la Tabla V.16 y los resultados experimentales potenciométricos que corresponden

a estas valoraciones.

Por último, en una tercera serie de experiencias analogas a las de la segunda serie y seguidas también con el electrodo de vidrio se utilizaron concentraciones de ión zinc(II) mucho menores y razones de concentración molares ligando/metal mucho más altas.

En la Tabla V.17 se dan las condiciones iniciales de las experiencias de esta tercera serie y en la Tabla V.18 los resultados experimentales potenciométricos correspondientes. En la figura V.10 se muestran las curvas de valoración.

Los resultados experimentales se han sometido a cálculo numérico mediante los programas de cálculo habituales (MINIQUAD para las valoraciones de la primera serie, SUPERQUAD para las de la segunda serie y MINIGLASS y SUPERQUAD para las de la tercera serie). En la segunda y tercera series, realizadas a valores bajos de pH, las lecturas de f.e.m. se corrigieron por el potencial de unión líquida obtenido previamente para cada experiencia.

En la Tabla V.19 se muestran los valores obtenidos de las constantes de estabilidad de los complejos presentes en el sistema Zn(II)-pic. al aplicar los diferentes programas de cálculo. En las figuras V.11 y V.1 se da la distribución de residuales que se obtiene al aplicar el programa MINIGLASS (52) al refinar según el pH y al refinar según el volumen de valorante, respectivamente.

TABLA V.13

Condiciones experimentales iniciales de cada una de las valoraciones realizadas en el estudio del sistema Zn(II)-pic en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, con electrodo de amalgama de zinc (Primera serie).

Val. nº	V _o	[pic] _{valorante}	[Zn]
1	61.43	0.0597	0.00160
2	63.00	0.0597	0.00326
3	62.48	0.0597	0.00262
4	61.83	0.0597	0.00199
5	63.15	0.0597	0.00325

TABLA V.14

Resultados de las valoraciones potenciométricas realizadas para el estudio de los equilibrios de complejación en el sistema Zn(II)-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en

nitrate de potasio y 25°C. Experiencias de la primera serie.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Numero de puntos, volumen inicial, potencial estandard del electrodo de amalgama de zinc, g (valor obtenido en el calibrado previo de cada valoración), concentración de ácido pic valorante y concentración inicial de zinc(II).

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de la solución valorante de ácido pic y potencial leído con electrodo de amalgama.

Valoración 1

14	61.43	948.80	29.370	0.0597	0.00000	0.00150	0.00000
0.10	-1031.6		0.20	-1031.8		0.40	-1033.5
0.80	-1039.2		1.00	-1041.7		1.20	-1044.2
1.60	-1049.0		1.80	-1051.6		2.00	-1054.2
2.40	-1059.5		2.60	-1062.2		2.20	-1056.9

Valoración 2

38	63.00-956.00	27.220	0.0597	0.00000	0.00326	0.00000	
0.20	-1026.7		0.40	-1027.6		0.60	-1028.7
0.90	-1030.1		1.00	-1030.3		1.10	-1030.7
1.30	-1031.6		1.40	-1032.2		1.50	-1032.9
1.70	-1033.9		1.80	-1034.4		2.00	-1035.4
2.40	-1037.4		2.60	-1038.3		2.80	-1039.3
3.20	-1041.6		3.40	-1042.8		3.60	-1044.2
4.00	-1047.0		4.20	-1048.2		4.40	-1049.9
4.80	-1053.3		5.00	-1054.5		5.20	-1056.2
5.60	-1060.0		5.80	-1061.8		6.00	-1063.7
6.40	-1067.5		6.60	-1069.2		6.80	-1071.5

Valoración 3

20	62.48-956.90	26.660	0.0597	0.00000	0.00262	0.00000	
0.20	-1028.7	0.40	-1029.7	0.60	-1030.5	0.80	-1031.6
0.90	-1032.5	1.00	-1033.3	1.10	-1033.7	1.20	-1034.3
1.30	-1034.9	1.40	-1035.8	1.50	-1036.3	1.60	-1036.8
1.70	-1037.3	1.80	-1037.9	2.00	-1039.2	2.20	-1040.6
2.40	-1041.9	2.60	-1043.9	2.80	-1045.4	3.00	-1046.2

Valoración 4

26	61.83-960.40	22.100	0.0597	0.00000	0.00199	0.00000	
0.10	-1022.0	0.20	-1022.8	0.40	-1024.6	0.60	-1025.3
0.80	-1026.8	1.00	-1028.3	1.20	-1029.2	1.40	-1030.7
1.60	-1031.6	1.80	-1032.9	2.00	-1033.8	2.20	-1034.9
2.40	-1036.0	2.60	-1037.9	2.82	-1039.5	3.00	-1040.5
3.20	-1042.9	3.40	-1044.4	3.60	-1046.3	3.80	-1048.9
4.00	-1051.5	4.20	-1054.0	4.40	-1057.1	4.60	-1059.9
4.80	-1061.9	5.00	-1063.0				

Valoración 5

22	63.15-948.90	26.700	0.0597	0.00000	0.00325	0.00000		
0.20	-1019.1	0.40	-1020.4		0.60	-1021.6	0.80	-1022.3
1.00	-1023.8	1.20	-1024.7		1.40	-1025.4	1.60	-1026.5
1.80	-1027.5	2.00	-1028.4		2.20	-1029.4	2.40	-1030.5
2.60	-1031.6	2.80	-1033.6		3.00	-1034.1	3.20	-1034.3
3.40	-1035.5	3.60	-1036.4		3.80	-1037.2	4.00	-1039.0
4.20	-1042.6	4.40	-1043.7					

TABLA V.15

Condiciones experimentales iniciales de cada una de las valoraciones realizadas en el estudio del sistema $Zn(II)$ -pic en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. Experiencias de la segunda serie.

Val. n°	V.	[pic]	[Zn]	[H]
1	50.00	0.00393	0.00328	0.11100
2	61.00	0.01632	0.00672	0.11100
3	66.00	0.01509	0.01242	0.11100
4	53.50	0.00383	0.00930	0.11100

TABLA V.16

Resultados de las valoraciones potenciométricas realizadas para el estudio de los equilibrios de complejación en el sistema $Zn(II)$ -pic en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio - 25°C. Experiencias de la segunda serie.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, Volumen inicial, potencial estándar, g. concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), concentración inicial de ácido pic, concentración inicial de zinc(II) y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de valorante y potencial leído con el electrodo de vidrio.

Valoración 1

41	50.00	397.50	59.157	-0.1973	0.00398	0.00328	0.11100	
0.00	340.6	0.50	339.8	1.00	339.0	1.52	338.1	
2.00	337.3	2.50	336.6	3.00	335.7	3.50	334.8	
4.00	333.9	4.50	333.1	5.00	332.1	5.50	331.3	
6.00	330.4	6.20	329.9	6.40	329.6	6.60	329.2	
6.80	328.8	7.00	328.4	7.20	328.0	7.40	327.7	
7.60	327.3	7.80	327.0	8.00	326.6	8.20	326.2	
8.40	325.8	8.60	325.4	8.80	325.0	9.00	324.5	
9.20	324.0	9.40	323.6	9.60	323.1	9.80	322.7	
10.00	322.3	10.40	321.5	10.80	320.5	11.20	319.7	
11.60	318.8	12.00	317.9	12.40	317.0	12.80	316.1	
13.20	315.1							

Valoración 2

40	61.00	396.40	59.157	-0.1973	0.01632	0.00672	0.11100	
0.00	332.9	0.50	332.3	1.00	331.5	1.50	330.9	
2.00	330.1	2.50	329.4	3.00	328.7	3.50	327.9	
4.00	327.1	4.50	326.2	5.00	325.4	5.50	324.5	
6.00	323.6	6.50	322.7	7.00	321.9	7.50	321.0	
8.00	320.1	8.50	319.2	9.00	318.3	9.50	317.4	
10.00	316.4	10.50	315.5	11.00	314.5	11.50	313.5	
12.00	312.5	12.50	311.5	13.00	310.4	13.50	309.4	
14.00	308.3	14.50	307.1	15.00	305.8	15.50	304.7	
16.00	303.5	16.50	302.2	17.00	300.8	17.50	299.5	
18.00	298.1	18.50	296.7	19.00	295.2	19.50	293.6	

Valoración 3

51	66.00	396.70	59.157	-0.1973	0.01509	0.01242	0.11100	
0.00	331.9	0.50	331.2	1.00	330.5	1.50	329.6	
2.00	328.9	2.50	328.3	3.00	327.4	3.50	326.6	
4.00	325.9	4.50	325.1	5.00	324.3	5.60	323.3	
6.00	322.6	6.50	321.8	7.00	320.9	7.50	320.1	
8.00	319.2	8.50	318.3	9.00	317.3	9.50	316.5	
10.00	315.5	10.50	314.5	11.00	313.5	11.50	312.6	
12.00	311.6	12.50	310.6	13.00	309.5	13.50	308.5	
14.00	307.4	14.50	306.3	15.00	305.1	15.50	304.0	
16.00	302.8	16.50	301.6	17.00	300.4	17.50	299.0	
18.00	297.7	18.50	296.4	19.00	294.9	19.50	293.4	
20.00	291.9	20.50	290.3	21.00	288.7	21.50	287.0	
22.00	285.2	22.50	283.4	23.00	281.4	23.50	279.3	
24.00	277.1	24.50	279.4	25.00	272.5			

Valoración 4

42	53.50	397.30	59.157	-0.1973	0.00383	0.00930	0.11100	
0.00	336.6	0.50	335.9	1.00	335.0	1.50	334.2	
2.00	333.4	2.50	332.6	3.00	331.8	3.50	330.9	
4.00	330.1	4.50	329.1	5.00	328.3	5.50	327.4	
6.00	326.5	6.50	325.6	7.00	324.6	7.50	323.7	
8.00	322.8	8.50	321.7	9.00	320.6	9.50	319.6	
10.00	318.5	10.50	317.6	11.00	316.5	11.50	315.4	
12.00	314.3	12.50	313.0	13.00	311.8	13.50	310.7	
14.00	309.4	14.50	308.1	15.00	306.7	15.50	305.4	
16.00	304.1	16.50	302.5	17.00	301.0	17.50	299.4	
18.00	297.7	18.50	296.1	19.00	294.3	19.50	292.4	
20.00	290.4	20.50	288.3					

TABLA V.17

Condiciones experimentales iniciales de cada una de las valoraciones realizadas en el estudio del sistema $Zn(II)$ -pic en soluciones dioxano-agua(1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. Experiencias de la tercera serie.

Val. nº	V.	[pic]	[Zn]	[H]
1	33.00	0.00891	0.00093	0.03003
2	40.00	0.01102	0.00128	0.02579
3	30.00	0.00677	0.00171	0.02748
4	31.00	0.00393	0.00100	0.04320
5	33.00	0.00499	0.00124	0.04100
6	31.00	0.00393	0.00099	0.04620
7	40.00	0.01252	0.00126	0.03560

TABLA V.18

Resultados de las valoraciones potenciométricas realizadas para el estudio de los equilibrios de complejacion en el sistema $Zn(II)$ -pic en soluciones

dioxano-agua (1:1. v/v). a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. Experiencias de la tercera serie.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Numero de puntos, volumen inicial, potencial standard, g. concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), concentración inicial de ácido pic. concentración inicial de zinc(II) y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de valorante y potencial leído correspondiente.

Valoración 1

40	33.00	408.94	59.157	-0.0887	0.00891	0.00093	0.03003	
0.00	315.4	0.30	314.7	0.60	313.9	0.90	313.1	
1.20	312.3	1.50	311.4	1.80	310.5	2.10	309.4	
2.40	308.6	2.70	307.5	3.00	306.5	3.30	305.4	
3.60	304.4	3.90	303.4	4.20	302.4	4.50	301.2	
4.80	299.9	5.10	298.5	5.40	297.1	5.70	295.8	
6.00	294.3	6.30	292.8	6.60	291.1	6.90	289.5	
7.20	287.6	7.50	285.7	7.80	283.7	8.10	281.5	
8.40	279.1	8.70	276.8	9.00	274.0	9.30	271.2	
9.60	267.7	9.90	263.9	10.18	260.0	10.48	255.1	
10.78	249.1	11.08	241.5	11.38	231.5	11.68	217.8	

Valoración 2

59	40.00	410.50	59.157	-0.0887	0.01102	0.00128	0.02579	
0.00	313.0	0.20	312.6	0.40	312.2	0.60	311.6	
0.80	311.0	1.00	310.5	1.20	310.0	1.40	309.5	
1.60	308.8	1.80	308.2	2.00	307.7	2.20	307.1	
2.40	306.3	2.60	305.7	2.80	304.9	3.00	304.3	
3.20	303.5	3.40	302.7	3.60	302.1	3.80	301.3	
4.00	300.6	4.20	299.9	4.40	299.2	4.60	298.5	
4.80	297.7	5.00	296.9	5.20	296.2	5.40	295.4	
5.60	294.6	5.80	293.7	6.00	292.9	6.20	291.9	
6.40	291.0	6.60	290.1	6.80	289.1	7.00	288.1	
7.20	287.0	7.40	285.9	7.60	284.8	7.80	283.7	
8.00	282.5	8.20	281.3	8.40	280.0	8.60	278.6	
8.80	277.2	9.00	275.8	9.20	274.2	9.40	272.6	
9.60	271.0	9.80	269.2	10.00	267.4	10.20	265.3	
10.40	263.2	10.60	261.0	10.80	258.5	11.00	255.8	
11.20	252.9	11.40	249.7	11.60	246.1			

Valoración 3

37	30.00	410.02	59.157	-0.0887	0.00677	0.00171	0.02748	
0.00	315.6	0.30	314.6	0.60	313.6	0.90	312.5	
1.20	311.5	1.50	310.5	1.80	309.5	2.10	308.4	
2.40	307.3	2.70	306.1	3.00	304.9	3.30	303.6	
3.60	302.4	3.90	301.0	4.20	299.5	4.50	298.1	
4.80	296.5	5.10	294.9	5.40	293.1	5.70	291.3	
6.00	289.2	6.30	287.2	6.60	285.0	6.90	282.6	
7.20	280.0	7.50	277.3	7.80	274.1	8.10	270.7	
8.40	266.9	8.70	262.4	9.00	257.3	9.30	251.1	
9.60	243.5	9.90	233.5	10.20	219.5	10.50	198.9	
10.80	169.3							

Valoración 4

28	31.00	406.60	59.157	-0.1170	0.00393	0.00100	0.04320	
0.00	325.3	0.40	324.1	0.80	322.7	1.20	321.5	
1.40	320.6	1.80	319.4	2.20	318.1	2.60	316.6	
3.00	315.2	3.40	313.8	3.80	312.1	4.20	310.5	
4.60	308.9	5.10	306.6	5.40	305.2	5.80	303.3	
6.20	301.1	6.60	298.9	7.00	296.6	7.40	294.0	
7.80	291.3	8.20	288.3	8.60	284.9	9.00	281.2	
9.40	276.9	9.80	271.9	10.20	265.6	10.60	258.0	

Valoración 5

58	33.00	406.72	59.157	-0.1170	0.00499	0.00124	0.04100	
0.00	323.6	0.20	323.0	0.40	322.4	0.60	321.8	
0.80	321.2	1.00	320.6	1.20	320.0	1.40	319.3	
1.60	318.7	1.80	318.0	2.00	317.3	2.20	316.6	
2.40	316.0	2.60	315.2	2.80	314.6	3.00	313.9	
3.20	313.1	3.40	312.4	3.60	311.7	3.80	310.9	
4.00	310.2	4.20	309.4	4.40	308.6	4.60	307.8	
4.80	307.0	5.00	306.1	5.20	305.3	5.40	304.3	
5.60	303.4	5.80	302.4	6.00	301.4	6.20	300.4	
6.40	299.3	6.60	298.2	6.80	297.0	7.00	295.8	
7.20	294.6	7.40	293.3	7.60	292.0	7.80	290.6	
8.00	289.1	8.20	287.6	8.40	286.0	8.60	284.3	
8.80	282.5	9.00	280.7	9.20	278.7	9.40	276.6	
9.60	274.4	9.80	272.0	10.00	269.4	10.20	266.5	
10.40	263.3	10.60	259.6	10.80	255.5	11.00	250.7	
11.20	245.1	11.40	238.0					

Valoración 6

60	31.00	410.68	59.157	-0.1228	0.00393	0.00099	0.04620	
0.00	331.1	0.20	330.5	0.40	329.9	0.60	329.3	
0.80	328.7	1.00	328.1	1.20	327.5	1.40	326.8	
1.60	326.2	1.80	325.5	2.00	324.8	2.20	324.1	
2.40	323.4	2.60	322.7	2.80	321.9	3.00	321.2	
3.20	320.5	3.40	319.7	3.60	318.9	3.80	318.1	
4.00	317.3	4.20	316.4	4.40	315.6	4.60	314.8	
4.80	313.8	5.00	313.0	5.20	312.1	5.40	311.1	
5.60	310.2	5.80	309.3	6.00	308.2	6.20	307.2	
6.40	306.2	6.60	305.1	6.80	303.9	7.00	302.8	
7.20	301.5	7.40	300.3	7.60	299.0	7.80	297.6	
8.00	296.2	8.20	294.7	8.40	293.1	8.60	291.5	
8.80	289.8	9.00	288.0	9.20	286.1	9.40	284.0	
9.60	281.8	9.80	279.4	10.00	276.7	10.20	273.9	
10.40	270.7	10.60	267.2	10.80	263.1	11.00	258.5	
11.20	253.1	11.40	246.4	11.60	237.8	11.80	226.0	

Valoración 7

44	40.00	413.35	59.157	-0.1228	0.01252	0.00126	0.03560	
0.00	324.0	0.20	323.5	0.40	322.9	0.60	322.3	
0.80	321.7	1.00	321.1	1.20	320.6	1.40	320.0	
1.60	319.4	1.80	318.9	2.00	318.2	2.20	317.7	
2.40	317.0	2.60	316.4	2.80	315.7	3.00	315.0	
3.20	314.4	3.40	313.7	3.60	313.1	3.80	312.3	
4.00	311.5	4.50	309.6	5.00	307.6	5.50	305.4	
6.00	303.3	6.50	300.8	7.00	298.3	7.50	295.5	
8.00	292.5	8.50	289.1	9.00	285.3	9.50	281.0	
10.00	276.0	10.50	270.0	11.00	262.4	11.20	258.7	
11.40	254.5	11.60	249.6	11.80	244.0	12.00	237.0	
12.20	228.2	12.40	216.9	12.60	201.9	12.80	183.0	

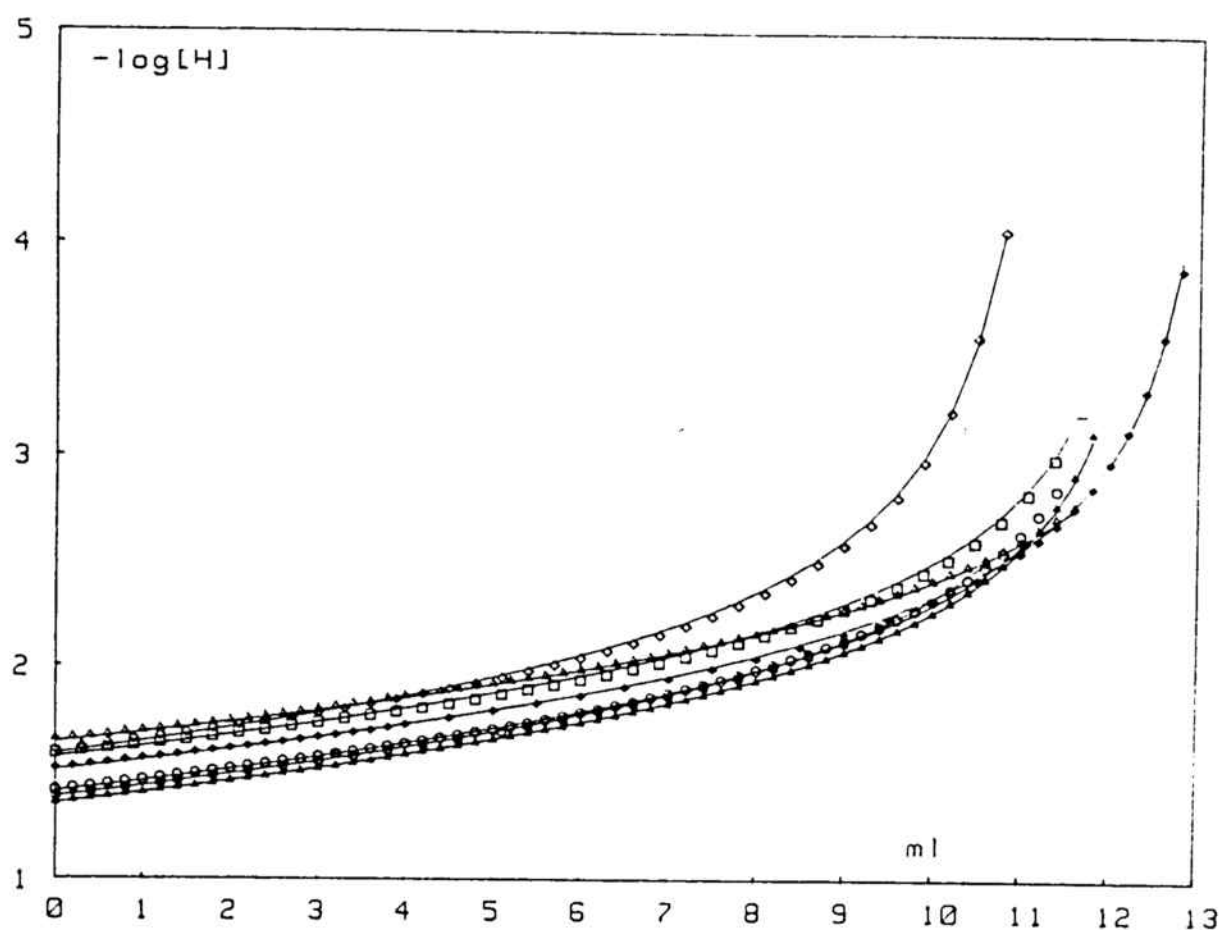


FIGURA V.10: Curvas de valoración obtenidas en las experiencias de la serie 3 (ver texto) para el estudio del sistema $Zn(II)$ -pic. en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y 25°C.

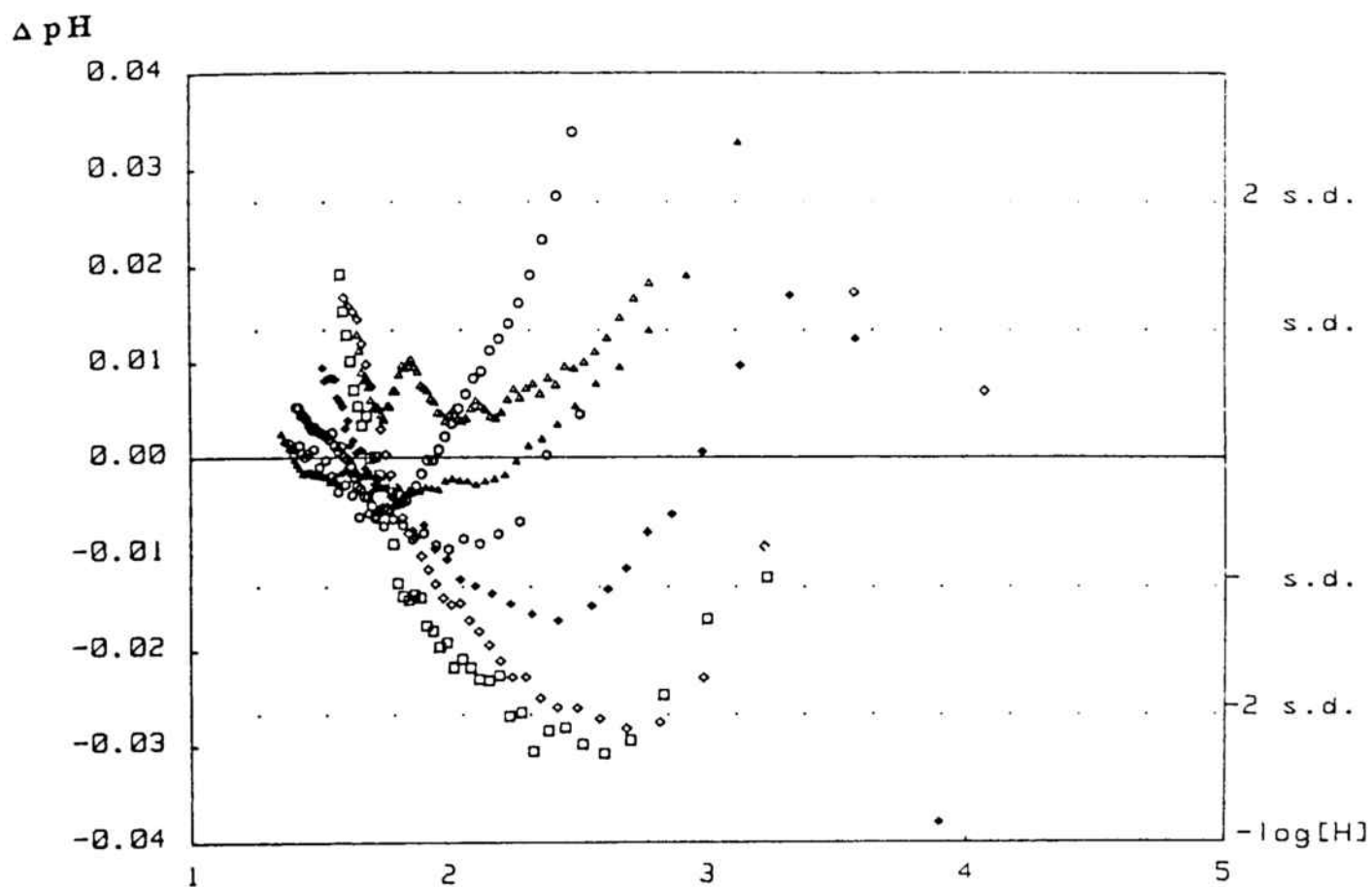


FIGURA V.11: Distribución de errores (calculada con el programa MINIGLASS respecto a pH) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema Zn(II)-pic (serie 3) en solución en dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

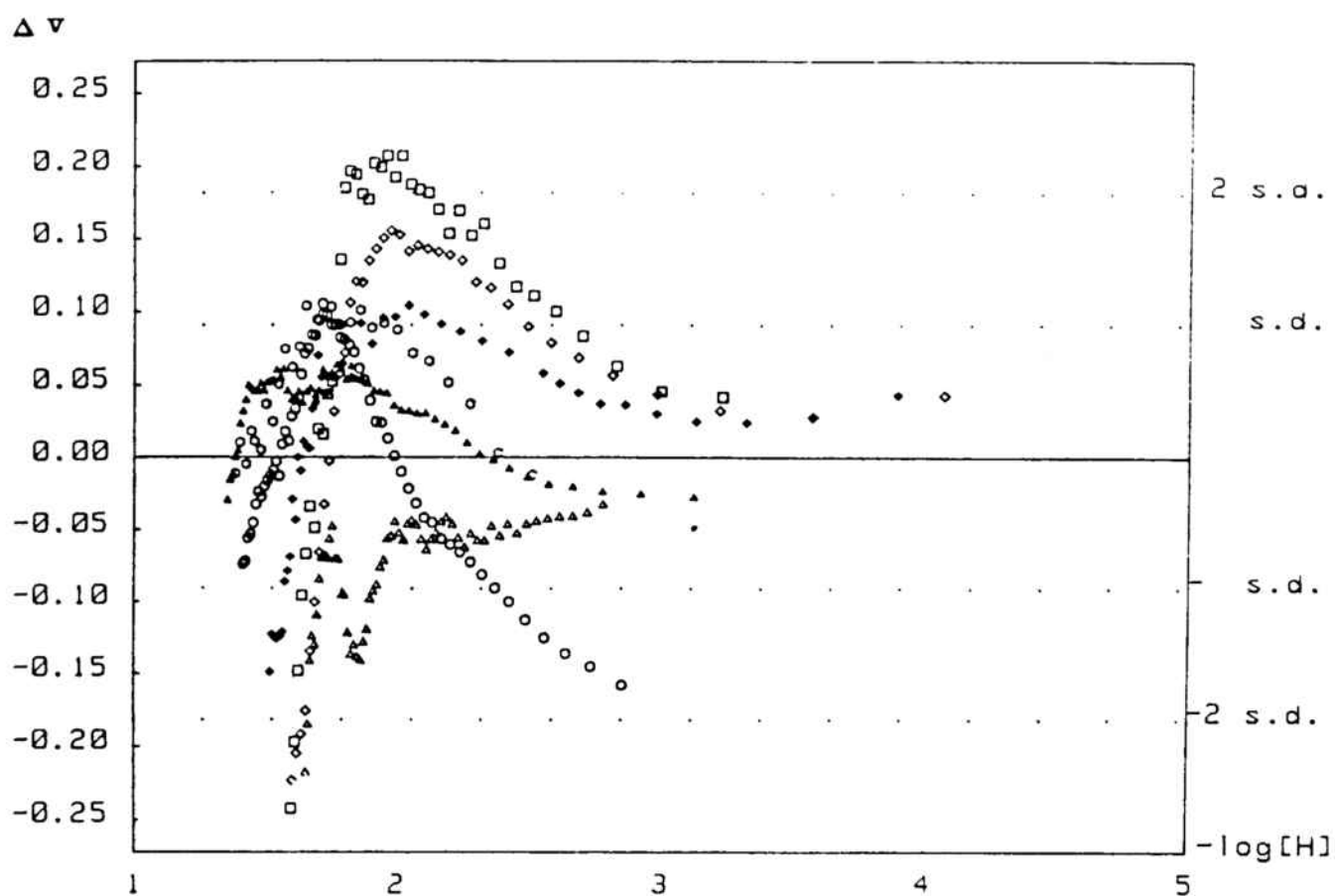


FIGURA V.12: Distribución de errores (calculada con el programa MINIGLASS respecto a volumen de valorante añadido) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema $Zn(II)$ -pic (serie 3) en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

TABLA V.19

Valores obtenidos para las constantes de estabilidad de los complejos presentes en el sistema $\text{Zn(II)}\text{-pic}$ a partir de las tres series de experiencias realizadas.

Serie:	Primera	Segunda	Tercera
E. Indicador	Zn(Hg)	G.E	G.E
Nº Curvas	5	6	7
Nº Puntos	129	221	326
Programa	MINIQUAD	SUPERQUAD*	MINIGLASS**
$\log \beta_1$	6.3 ± 0.2	6.23 ± 0.02	6.23 ± 0.04
$\log \beta_2$	11.2 ± 0.4	-	11.49 ± 0.03
$\log \beta_3$	16.9 ± 0.5	-	15.84 ± 0.03
$\chi^2 \dots$	4.7	56.2	
U	$6.2 \cdot 10^{-4}$		$5.6 \cdot 10^{-2}$
SK	-0.07		
K	3.02		
F	0.055		
Sigma		4.08	0.013

TABLA V.19 (continuación)

=====			
Tercera Serie :G.E		PROGRAMA SUPERQUAD	
NQ Curvas : 7			
NQ Puntos : 326		Mode 0	Mode 1

log $\beta_{1,1}$		6.10 \pm 0.05	6.17 \pm 0.06
log $\beta_{1,2}$		11.47 \pm 0.03	11.47 \pm 0.04
log $\beta_{1,3}$		15.77 \pm 0.08	15.82 \pm 0.05
Sigma		6.59	0.82
χ^2		17.75	53.29
=====			

(*) son los valores obtenidos con el programa SUPERQUAD
Mode 0; (con el mode 1 se obtiene log β_1 = 6.22 \pm 0.02;
Sigma 0.73 y χ^2 = 53.4)

(**) son los valores obtenidos con el programa MINIGLASS
refinando según pH: (refinando según volumen de valorante
se obtiene: log β_1 = 6.0 \pm 0.05: log β_2 = 11.38 \pm 0.04:
log β_3 = 15.6 \pm 0.1: Suma de los cuadrados de los
residuales = 2.9 y desviación estándar 0.09)

V.5.- Análisis de los resultados

A partir de los valores de las constantes de protonación y de formación de complejos a los que se ha llegado como resultado del estudio potenciométrico realizado de los equilibrios que coexisten en los sistemas H-pic, Cu(II)-pic y Zn(II)-picse han construido los diagramas de distribución de las especies presentes en cada sistema, en función del pH, que se muestran en las figuras V.13, V.14 y V.15, respectivamente. En los diagramas de distribución de los complejos de Cu(II) y de Zn(II) se observa la formación de complejos ya a pH inferiores a 2, por lo cual, en el tratamiento de los datos experimentales para el cálculo de las constantes correspondientes se ha tenido que tomar en consideración la existencia de complejos protonados.

Para conseguir buenos resultados se ha de disponer del sistema de medida adecuado. Así, para el estudio del sistema Zn(II)-pic, el electrodo de vidrio da en general, unos resultados aceptables a pesar de que se trabaja sólo en soluciones de pH relativamente bajo ($\text{pH} < 4.0$) y en medios parcialmente acuosos. En cambio, para el estudio del sistema Cu(II)-pic, en el que la formación de complejos tiene lugar a $\text{pH} < 2.0$ y en el que la técnica de trabajo obliga al uso de una solución de ácido picolínico como valorante, la variación de la respuesta del electrodo de vidrio a lo

largo de la valoración no es suficiente para poder ser medida con una precisión que sea suficiente para permitir la evaluación de las constantes. El electrodo selectivo de ión cobre, por su parte, responde perfectamente en la zona indicada de pH y en el medio disolvente de trabajo, a lo cual contribuye sin duda la estabilidad de los complejos que se forman.

En el estudio de la complejación del ión zinc(II) el electrodo de amalgama de zinc, no ha proporcionado los resultados apetecidos ya que en las condiciones óptimas de respuesta del electrodo (pH = 5.0 o 6.0) (48) los equilibrios en estudio se hallan muy desplazados hacia la formación del complejo 1:3 y el sistema contiene concentraciones muy bajas de las especies 1:1 y 1:2, como puede verse en el diagrama de distribución. (figura V.15) lo cual es causa de que los valores calculados de las constantes de estabilidad de estos complejos posean muy poca precisión o intervalos de confianza excesivamente grandes (ver Tabla V.19).

Para el tratamiento numérico de los datos experimentales obtenidos con el electrodo de amalgama de zinc se intentaron diversas estrategias de cálculo, mediante el programa MINQUAD, orientadas a sacar el máximo partido posible de unos datos que parecían poco satisfactorios. En primer lugar y dado que las valoraciones potenciométricas se realizaron a pH constante, se optó por no considerar en

el cálculo el balance de protones (aunque también se ensayó el cálculo tomando en consideración este balance y los resultados obtenidos en cuanto al valor de las constantes y al ajuste fueron prácticamente iguales). En segundo lugar, se intentó el refine simultáneo de las tres constantes, el cual rindió los resultados que se muestran en la Tabla V.19, sin que fuera posible por esta técnica mejorar la deficiente precisión de los tres valores ni mejorar el de la constante del complejo 1:3, que es excesivamente alto. A continuación, se fijó el valor de la constante del complejo 1:1 en 6.23 (valor obtenido con el electrodo de vidrio en la segunda serie de experiencias) y se procedió al refine de las constantes restantes, pero el ajuste fue el mismo que en el caso anterior y la definición de las constantes mejoró muy poco (los resultados fueron $\log \beta_2 = 10.9 \pm 0.2$ y $\log \beta_3 = 16.53 \pm 0.07$). Por último, se fijaron las constantes de las especies 1:1 y 1:2 a los valores obtenidos con el electrodo de vidrio en la tercera serie de experiencias y se refinó sólo la tercera constante: en este caso se perdió en el ajuste del sistema y también en la definición en el valor de la constante ($\log \beta_3 = 16.4 \pm 0.1$). En consecuencia, los resultados obtenidos con el electrodo de amalgama de zinc en el estudio del sistema Zn(II)-pic son poco satisfactorios y se dan en la Tabla V.19, sólo con carácter informativo: los resultados obtenidos con el electrodo de vidrio, por el contrario,

pueden aceptarse como correctos.

Con respecto a los valores obtenidos de las constantes de protonación del ácido pic y de las constantes de estabilidad de sus complejos de cobre(II) y zinc(II) se puede comentar lo siguiente:

Existe una buena concordancia entre los valores obtenidos para las constantes de protonación y los existentes en la bibliografía en la única referencia relativa a medios agua-dioxano (17). La comparación con los valores de estas constantes en disolución acuosa que se hallan en la literatura es difícil debido a que no existe una relación con una base teórica totalmente aceptable que pueda servir para dicha comparación, pero además, debido a la dispersión de los valores existentes originada por la diversidad de condiciones (fuerza iónica y temperatura) en que se hallan determinadas estas constantes por los diversos autores. A lo sumo, se puede decir que en mezclas dioxano-agua (1:1, v/v) el valor del pK_a es 0.4 -0.5 unidades mayor que en solución acuosa y que el de pK_b es unas 0.2 unidades mayor. La disminución observada de estas constantes al pasar de agua a dioxano-agua (1:1, v/v) se podría explicar quizá, como en el caso del hnca estudiado en el capítulo II, por la variación de la polaridad del disolvente mixto medida por la función $E_T(30)$ mejor que por la disminución de la constante dieléctrica de este disolvente.

En lo que respecta a la estequiometría de los complejos

metálicos que se forman en los sistemas estudiados. nuestros resultados concuerdan con lo que es de esperar si el ligando actúa como bidentado: en el sistema Cu(II)-pic se forman sólo las especies 1:1 y 1:2, mientras que en el sistema Zn(II)-pic se forman todos los complejos sucesivos hasta la especie 1:3. Aunque la formación de estos complejos tiene lugar en soluciones muy ácidas, especialmente en el caso del cobre(II), no se ha detectado en el tratamiento de los datos experimentales la existencia de complejos protonados, lo cual significa que tanto el nitrógeno piridínico como el grupo carboxilo se hallan desprotonados cuando forman parte del complejo. El ácido picolínico actúa, pues, como ligando bidentado y forma con los iones cobre(II) y zinc(II) ciclos de quelato de cinco miembros.

Los valores numéricos de las constantes de estabilidad encontrados para el sistema Cu(II)-pic son mayores que los correspondientes al sistema Zn(II)-pic , de acuerdo con el orden de estabilidad dado por Irving-Williams (56).

Para el sistema Cu(II)-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v) existe una única referencia en la literatura (17). En ella, los autores describen sólo la especie 1:1 a la cual asignan una estabilidad mucho menor que la obtenida en esta memoria ($\log \beta_1 = 6.6$ vs 8.7). Otras diversas referencias bibliográficas describen estudios realizados en soluciones acuosas. Los valores encontrados para las constantes de es-

tabilidad de las especies 1:1 y 1:2 en dioxano-agua son notablemente mayores que la mayoría de los publicados para el agua, aunque estos como es usual debido a las diferentes condiciones experimentales usadas por los diversos autores presentan una elevada dispersión.

En el caso de los complejos formados en el sistema Zn(II)-pic no se han encontrado referencias en medio dioxano-agua. Solo Anderegg (24) trabajando en solución acuosa y a la fuerza iónica 0.1 M encuentra las tres especies 1:1, 1:2 y 1:3, a las que asigna los siguientes valores de los logaritmos de las constantes globales: 5.30, 9.62 y 12.92: estos valores son aproximadamente una unidad logarítmica menores que los obtenidos en esta memoria para el disolvente dioxano-agua (1:1, v/v) a una fuerza iónica 0.2 M (KNO_3) y 25°C.

Como es general en los equilibrios de complejación, aunque en este caso de la complejación no se han obtenido datos suficientes para comprobar si las correlaciones con los parámetros de polaridad $E_r(30)$ o π^* son satisfactorias.

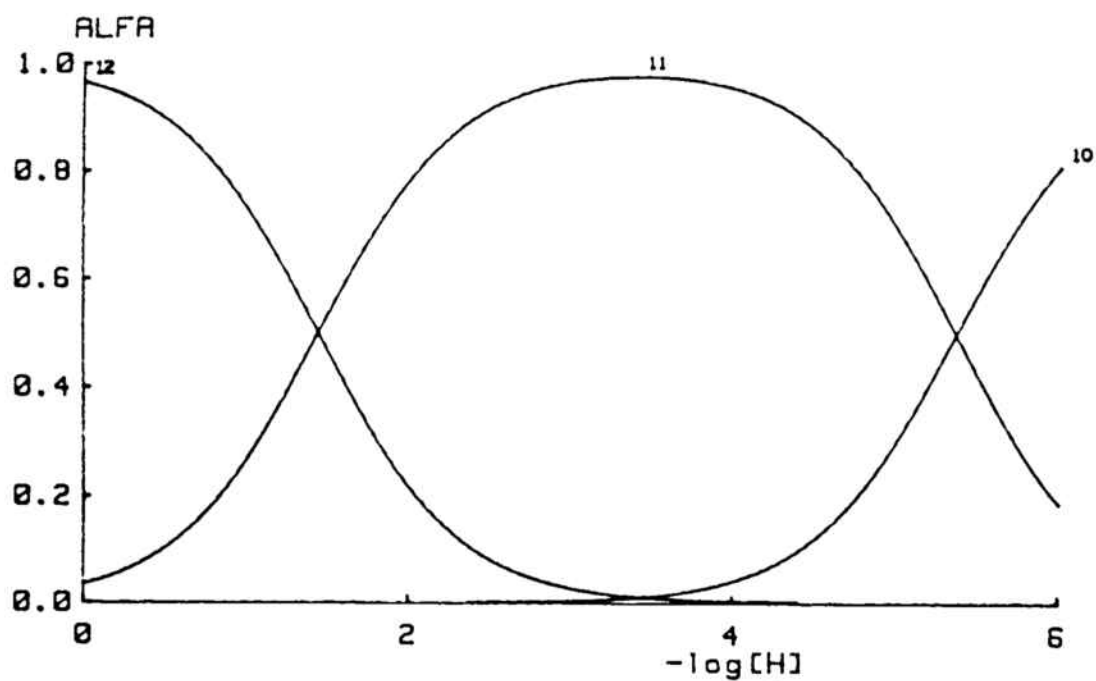


FIGURA 7.13: Distribución en función del pH de las especies del ácido picolínico en medio dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

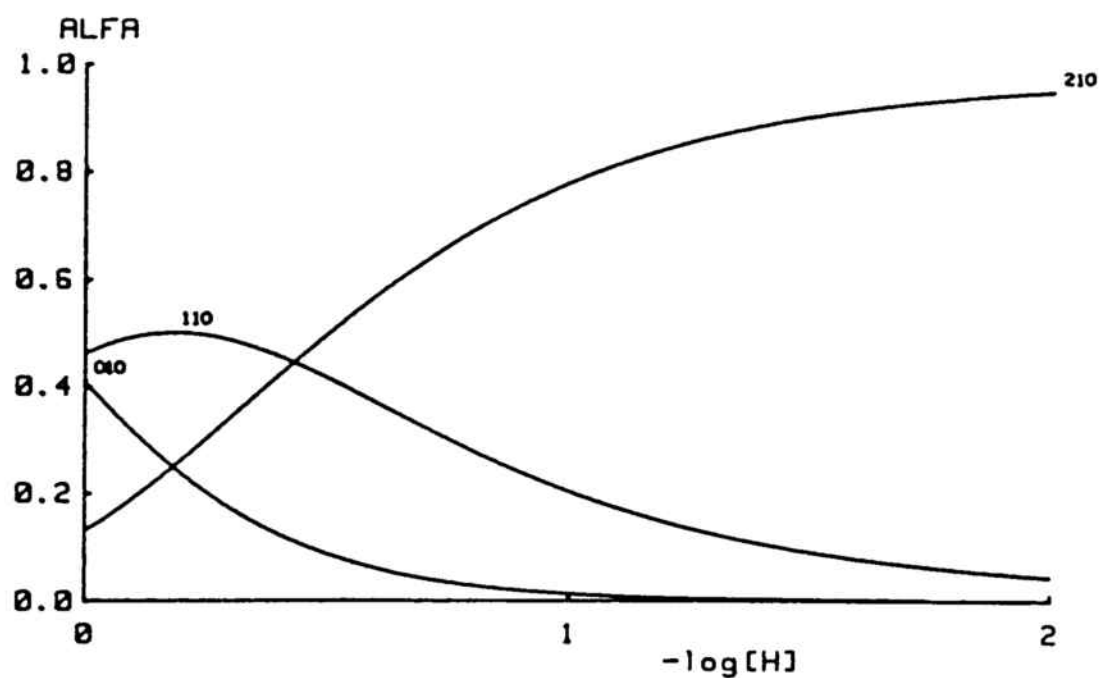


FIGURA 7.14: Distribución en función del pH de las especies que contienen cobrevil, en el sistema Cutillo-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 15°C.

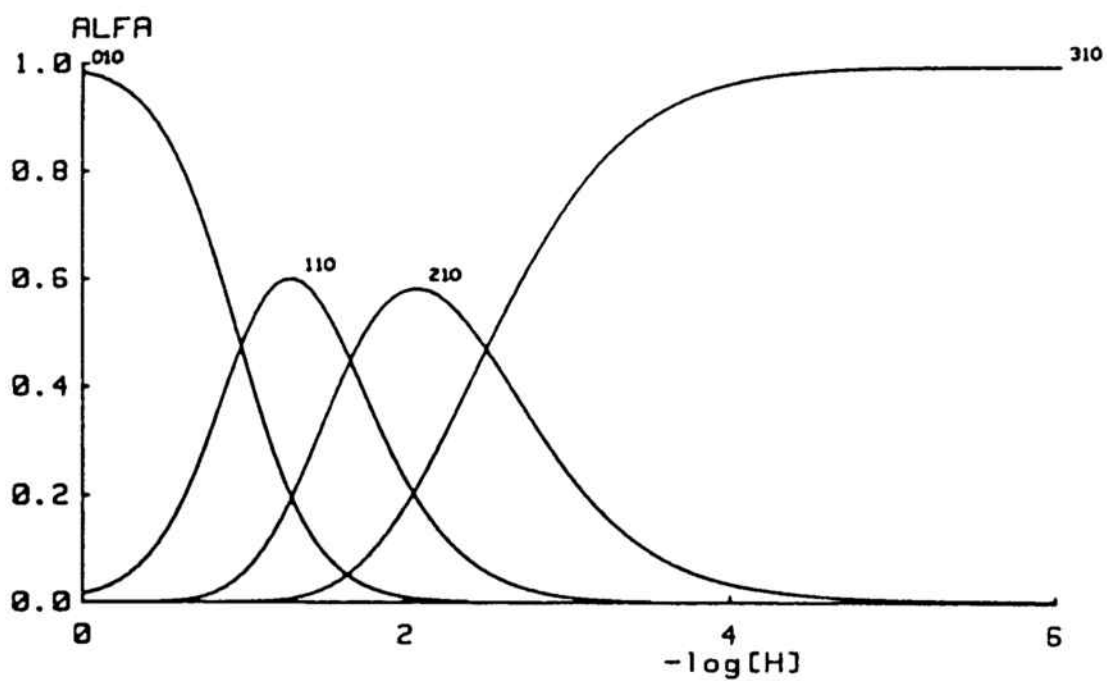


FIGURA V.15: Distribución en función del pH de las especies que contienen zinc(II) en el sistema Zn(II)-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

V.6.- Bibliografía

- 1.- M. Paris, Tesis Lyon 1963.
- 2.- R.F. Evans, E.F.G. Herington y W. Kynaston, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1284.
- 3.- H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4445.
- 4.- R.W. Green y H.K. Tong, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 4896.
- 5.- F.J. Millero, J.C. Ahluwalia y L.G. Hepler, J. Phys. Chem., 1964, 68, 3435.
- 6.- E. Casassas y R. Tauler, J. Chim. Phys., 1964, 61, 557.
- 7.- L. Moyne y G. Thomas-David, Anal. Chim. Acta, 1964, 31, 583.
- 8.- G. Thomas, Tesis Lyon 1960.
- 9.- C. Petitfaux, J.P. Barbier y J. Faucherre, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 3441.
- 10.- L. Moyne, Tesis Lyon 1966.
- 11.- H.G. Jellinek y J.R. Urwin, J. Phys. Chem., 1954, 58, 548.
- 12.- R.O. Luomme, Suomen. Kem., 1957, 330, 162.
- 13.- S.H. Eberle y W. Robel, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1970, 6, 359.
- 14.- J.P. Scharff y M.R. Paris, Bull. Soc. Chem. France, 1968, 3184.
- 15.- Y. Khayat, M.Cromer-Morin y J.P. Scharff, Comp. Rend. Acad. Paris Ser., 1978, 287, 165.

- 16.- H.S. Verma y P. Sing. Talanta. 1979. 26. 982.
- 17.- F. Holmes y W.R.C. Criminn, J. Chem. Soc., 1955. 1175 y 3467.
- 18.- M.R. Paris y C. Gregoire. Anal.Chim. Acta. 1968. 42. 439.
- 19.- H. Weidel. Ber 12. 1989 (1879).
- 20.- F. Suzuki. J. Phys. Chem., 1957. 61. 229.
- 21.- S.C. Chang. J. Coord. Chem., 1972. 2. 31.
- 22.- J.L. Walter y S.M. Rosalie. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966. 28. 2969.
- 23.- K. Susuki. M.Yasuda y K. Yamasari. J. Phys. Chem., 1957. 40. 576.
- 24.- G. Anderegg. Helv. Chim. Acta. 1960. 43. 414.
- 25.- J.E. Powell y M.A. Hiller. J. Chem. Ed., 1957. 34. 330.
- 26.- A.I. Vogel. "A textbook of Practical Organic Chemistry". Longmans, London 1961.
- 27.- A.I. Vogel "A textbook of Quantitative Inorganic Analysis". Fourth Ed. Longmans, London y New York 1981.
- 28.- G.A. Rechnitz y N.C. Kenny. Anal. Letters 1969. 2(7). 395.
- 29.- G. Hafter. J. Electroanal. Chem., 1972. 39. 345.
- 30.- M.J. Smith y S.E. Manahan. Anal. Chem., 1973. 45(6). 836.
- 31.- F.G. Manning y R.S. Ramoorthy. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973. 35. 1577 y 1974. 35. 1279.

- 32.- C.B. Riolo, *Gazz. Chim. Italiana*, 1974, 104, 93.
- 33.- E.W. Baumann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, 36, 1327.
- 34.- G. Nakagawa y H. Wade, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, 48, 424.
- 35.- M. Taddia y P. Lanza, *Ann. di Chimica*, 1975, 65, 719.
- 36.- M. Taddia, *Microchemical J.*, 1977, 22, 369.
- 37.- E. Still, *Anal. Chim. Acta*, 1979, 107, 377.
- 38.- *Handbook of Electrode Technology*, Orion Research, Cambridge (MA), 1982.
- 39.- N. Radic, *Anal. Letters*, 1979, 12, 115.
- 40.- R. Tauler, *Tesis Barcelona* 1984.
- 41.- G. Schorsch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 1456.
- 42.- G. Scatchard y R.F. Telf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 2272.
- 43.- J.H. Holloway y C.N. Reilley, *Anal. Chem.*, 1960, 32, 249.
- 44.- W.G. Horsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, 41, 1767.
- 45.- W.J. Clayton y W.C. Vosburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2093.
- 46.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 740.
- 47.- D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4500.
- 48.- D.D. Perrin y I.G. Sayce, *J. Chem. Soc.*, (A) 1967, 82.
- 49.- R. Osterberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 3827.
- 50.- H.S. Dunsmore y R. Paterson, *J. Chem. Faraday (1)*, 1976, 72, 495.

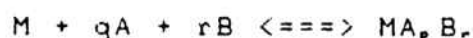
- 51.- G. Gran. The Analyst. 1952. 77. 661.
- 52.- J.L.Beltran y A. Izquierdo. Anal. Chim. Acta. 1986. 87. 181.
- 53.- N. Ingri y L.G. Sillen. Arkiv. för Kemi. 1964. band 23. 97 y P. Brauner. L.G. Sillen y R. Whiteker. Arkiv. för Kemi. 1968. band 31. 365.
- 54.- A. Sabatini. A. Vacca y P. Gans. Talanta. 1974. 21. 53 y Inorg. Chim. Acta. 1976. 18. 237.
- 55.- P. Gans. A. Sabatini y A. Vacca. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985. 1195.
- 56.- H. Irving y R.P. Williams. J. Chem. Soc. 1953. 3192.

Capitulo VI

Equilibrios de formación de
complejos mixtos en los
sistemas Cu(II)-hnca-pic y
 Zn(II)-hnca-pic en
dioxano-agua

VI.1.- Introducción

Una vez estudiados ya los equilibrios de complejación en los sistemas binarios Cu(II)-hnca, Zn(II)-hnca, Cu(II)-pic y Zn(II)-pic se procede a continuación al estudio de los complejos ternarios MA_qB_r formados por un ión metálico central (en este caso $M = \text{Cu(II)}$ o $M = \text{Zn(II)}$) y dos ligandos diferentes $A = \text{hnca}$ y $B = \text{pic}$. La formación de un complejo ternario se suele describir mediante la constante global de formación que corresponde al equilibrio:



$$\beta_{1,q,r} = \frac{MA_qB_r}{m \cdot a^q \cdot b^r}$$

donde m , a y b representan las concentraciones de ión metálico, ligando A y ligando B libres.

La complejación ternaria también se puede representar a partir de la reacción entre los complejos binarios que contienen el mismo número de ligandos, según:



donde $q + r = N$. La constante que corresponde a este equilibrio se define como:

$$K_n = \frac{MA_qB_r}{(MA_N)^{q/N} (MB_N)^{r/N}}$$

y recibe el nombre de constante de reproporcionación. Este último equilibrio muestra que la formación del complejo ternario está en competencia con la formación de los complejos binarios con el mismo número de ligandos.

Ambas constantes así definidas pueden relacionarse entre sí considerando las constantes de formación de los complejos binarios. Se puede escribir:

$$\log \beta_{1,q,r} = \log K_1 + q/N \log \beta_{MA_n} + r/N \log \beta_{MB_n}$$

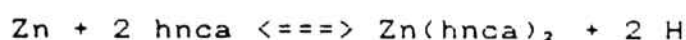
Si la unión de moléculas sucesivas de los ligandos A y B en las diversas posiciones de coordinación del ión metálico M obedeciera exclusivamente a las leyes de la probabilidad, la constante global de formación del complejo ternario MA_qB_r sería la llamada **constante estadística**, K_1 , cuyo valor vendría dado por la expresión:

$$K_1 = \frac{N!}{q! r!}$$

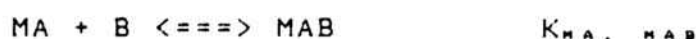
que se deduce teóricamente a partir de consideraciones estadísticas.

La estabilización del complejo mixto respecto a los complejos binarios puede atribuirse en primer lugar simplemente a causas estadísticas (1, 2). Si éstas fueran las únicas causas de estabilización del complejo mixto entonces $K_1 = K_1$. Si existen otras causas adicionales de estabilización respecto a los complejos binarios, $K_1 > K_1$. En este caso, la razón $K_1/K_1 = K_1$, será mayor que la unidad o,

lo que es lo mismo, $\log K_{\text{A}} - \log K_{\text{B}} = \log K_{\text{A/B}}$ será positivo. Los valores de $\log K_{\text{A/B}}$ se usan para analizarlos efectos que pueden producir la estabilización del complejo ternario (3). El valor de la constante K_{A} no se puede evaluar directamente cuando no se forman las especies binarias con el mismo número de ligandos que el complejo ternario o cuando no se conocen sus constantes de estabilidad. Este es el caso que ocurre en el presente estudio del sistema ternario Zn-hnca-pic, donde no se conoce la constante de formación que corresponde al equilibrio:



En este caso, el análisis de la estabilización del complejo ternario debe realizarse de otro modo. Se ha propuesto (4) comparar la tendencia a formar el complejo ternario por adición de uno de los ligandos sobre el complejo binario pre-formado con el otro ligando con la tendencia de este ligando a unirse al metal solvatado:



o bien



El cociente de las dos constantes que rigen estos procesos, se designa por unos autores por $K_{\text{A/B}}$. Otros autores prefieren designar el logaritmo de dicho cociente simplemente $\Delta \log K$. Este cociente define el siguiente

equilibrio:



$$\Delta \log K = \log K_{MA, MAB} - \log K_{M, MB} = \log K_{MB, MAB} - K_{M, MA}$$

Generalmente, $\log K_{M, MB} > \log K_{MB, MAB}$ y también $\log K_{M, MB} \gg \log K_{MA, MAB}$ lo que implica que el valor de $\Delta \log K$ es negativo, si no hay alteraciones importantes en el proceso estabilizador (efectos sinérgicos).

Sin embargo, como Ostacoli (3) puntualiza, los valores de $\log K$ y $\Delta \log K$ pueden ser contradictorios ya que estas constantes toman en consideración diferentes aspectos de la formación del complejo ternario. Mientras que $\log K$ compara la estabilidad de los complejos binarios correspondientes (con el mismo número de posiciones de coordinación ocupadas que en el complejo ternario), $\Delta \log K$ no toma en consideración estos últimos y por tanto no depende de la formación de los complejos binarios superiores. Como ya se ha mencionado, el valor del $\log K$ puede compararse con el valor estadístico teórico mediante $\log K_{\text{teórico}}$; sin embargo, es más difícil la evaluación de la contribución estadística a partir de $\Delta \log K$. A pesar de ello, muchos prefieren utilizar $\Delta \log K$ en lugar de K ya que no está sujeto a alteraciones por causas estéricas ni electrostáticas y refleja mejor las interacciones entre los diferentes ligandos.

Los efectos que se consideran habitualmente en la

literatura para justificar la estabilización de complejos ternarios son: (i) las dimensiones de los anillos formados, (ii) la neutralización de las cargas y (iii) el efecto de retrodonación (5).

Se ha comprobado para el primer caso que los complejos mixtos que forman anillos de cinco eslabones tienen valores de $\log K$, más altos que los que forman anillos de seis eslabones (6). Otro efecto importante en la estabilización de los complejos ternarios es la posible neutralización de cargas. Marcus y Eliezer (7) han realizado cálculos teóricos sobre las causas de estabilización de los complejos ternarios, a partir de un modelo de polarización y demuestran la importancia de la contribución electrostática en la estabilización de los complejos. Respecto a la retrodonación es interesante considerar que ésta se produce entre orbitales d del ión metálico con alta densidad electrónica y orbitales vacíos del átomo dador del ligando que posean una simetría adecuada (8). Este efecto se pone de manifiesto con valores altos de $\log K$, y valores positivos de $\Delta \log K$.

Sigel y Neumann (9) han detectado en los complejos ternarios la existencia de unas interacciones entre los ligandos, denominadas genéricamente, **interacciones de apilamiento o stacking**, expresión que no indica específicamente el tipo de interacción y sólo hace referencia al hecho mismo de la existencia de dicha interacción

entre los dos ligandos.

La estabilización no debida a causas estadísticas expresada antes como $\log K_{..} = \log K_{.} - \log K_{s.}$, se puede descomponer en una suma de términos cada uno de los cuales da cuenta de un tipo distinto de interacción:

$$\log K_{..} = \log K_{.} - \log K_{s.} = \log K_{electrostatico} + \\ + \log K_{sterico} + \Sigma \log K_{tro.}$$

Mediante técnicas espectroscópicas es posible algunas veces el estudio de las interacciones entre los ligandos en la esfera de coordinación del ión metálico.

Fridman (10, 11) introduce el concepto de **potenciales intramoleculares**, para evaluar la compatibilidad entre dos ligandos diferentes dentro de la esfera de coordinación del ión metálico. Estos potenciales intramoleculares se refieren a la energía libre individual que tiene cada ión o grupo atómico libre situado a una distancia equivalente a la del enlace en el complejo en solución y se relacionan con las constantes globales de formación.

En un trabajo previo realizado en este Departamento por Casassas y Tauler (12) se ha estudiado la formación y estabilización de varios complejos ternarios entre el ión cobre(II), el ión salicilato y varias bases nitrogenadas, entre las que se encuentra el ácido picolínico. El ácido salicílico tiene los mismos grupos funcionales, y en la misma posición relativa, que el ácido hnca. Los resultados obtenidos por Casassas y Tauler para el sistema Cu-sal-pic

(cobre(II) : salicilato : picolinato) en solución acuosa son concordantes, como se verá más adelante, con los obtenidos en esta tesis para el sistema Cu-hnca-pic en solución dioxano-agua (1:1, v/v).

VI.2.- Parte experimental

2.1.- Preparación de soluciones

Las soluciones de medio iónico, hidróxido de potasio, de ión metálico (cobre(II) o zinc(II)) y de hnca o de pic se han preparado como ya se ha descrito anteriormente, en dioxano-agua (1:1, v/v) y a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio.

2.2.- Sistema de medida

Se emplea la celda potenciométrica:

Ag/AgCl/KCl...// Solución de trabajo /G.E

Ag/AgCl indica el electrodo de referencia (ORION 9005, con unión de tipo cerámico), G.E indica el electrodo de vidrio (ORION 9101) y la solución de trabajo contiene los solutos que se indican posteriormente, disueltos en dioxano-agua (1:1, v/v) y nitrato de potasio para fijar la fuerza iónica a 0.2 M.

Las lecturas potenciométricas se toman con un potenciómetro ORION 701A (precisión 0.1 mV). La celda potenciométrica esta termostatzada a 25.0 ± 0.1 °C. El reactivo valorante se añade con una bureta METROHM MULTIDOSIMAT E415 equipada con una unidad intercambiable de cilindro de 10 ml de capacidad (tipo 552) con terminal antidifusión. Todas las experiencias han sido controladas automáticamente por un microprocesador HEWLETT PACKARD modelo HP9816 mediante una interfase de adquisición de datos HP 3421A Acquisition Control Unit.

2.3.- Método de trabajo

Para cada experiencia se realiza un calibrado "in situ" del sistema electródico utilizando el método de Gran (13) como ya es habitual, valorando una solución ligeramente ácida del medio iónico con hidróxido de potasio sin llegar a alcanzar el punto de equivalencia. A continuación a esta solución, que aún es ácida, se añaden las cantidades adecuadas de las soluciones de ión metálico y de los dos ligandos a estudiar y se prosigue la valoración con hidróxido de potasio hasta que se detecta la aparición de un precipitado.

El método potenciométrico usual se ha adaptado a un procedimiento de valoración controlada por microordenador,

tal como se ha descrito ya en los capítulos anteriores.

VI.3.- Tratamiento de los datos

Los pares de datos (lectura de f.e.m., volumen de valorante añadido) para cada punto experimental de todas las volumetrias realizadas se han tratado por cálculo numérico según los programas MINIGLASS (14), MINQUAD (15) y SUPERQUAD (16). La elección del modelo óptimo se ha hecho introduciendo en el programa distintos modelos razonables y determinando el que produce un mejor ajuste, el cual se mide por la minimización de la función de los residuales, definidos de diferentes modos según los programas.

Estos programas dan también unos parámetros estadísticos que definen la calidad de las constantes de estabilidad calculadas y un gráfico de distribución de errores (o de residuales) alrededor de los valores teóricos calculados.

El programa MINIGLASS, además, dispone de la posibilidad de visualizar graficamente el ajuste: en la pantalla del ordenador aparece la curva de valoración "teórica" calculada en cada paso de la iteración partir de los valores de las constantes superpuesta a la representación gráfica directa de los puntos experimentales.

No se ha utilizado ningún método gráfico previo para la valoración de un primer valor de las constantes ya que no existe ninguno aplicable de modo general a la complejación ternaria.

VI.4.- Resultados

4.a.- Resultados de los estudios de los equilibrios de complejación en el sistema ternario Cu(II)-hnca-pic

Se han estudiado soluciones que contenían las siguientes relaciones molares de concentración (Cu : hnca : pic): 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2 y 1:2:2, a dos concentraciones diferentes de cobre(II). En la Tabla VI.1 se muestran las condiciones experimentales iniciales de las diversas valoraciones realizadas. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla VI.2 y se representan gráficamente en la figura VI.1 juntamente con las curvas de valoración "teóricas" calculadas a partir de los valores numéricos finales de las constantes, obtenidos por cálculo, indicadas con línea continua.

Los resultados experimentales de estas valoraciones se han sometido a tratamiento numérico mediante los programas MINIGLASS (14), MINIQUAD (15) y SUPERQUAD (16). Como datos de entrada se han utilizado los valores de las constantes de protonación de los ligandos y de estabilidad de los com-

plejos binarios obtenidos en los capítulos anteriores. Teniendo en cuenta que el índice de coordinación del ión cobre(II) es usualmente 4 y que los dos ligandos estudiados pueden actuar como bidentados, para el cálculo numérico se ha postulado en primer lugar un modelo en el que además de los complejos binarios existe solamente el complejo ternario 1:1:1. El ajuste obtenido ha sido suficientemente satisfactorio para hacer innecesario el ensayo de cualquier otro modelo.

En la Tabla VI.3 se muestran los valores obtenidos en la determinación de la constante de estabilidad de este complejo ternario al aplicar los diferentes programas de cálculo citados. Las figuras VI.2 y VI.3 muestran la representación gráfica de la distribución de errores que se obtiene con el programa MINIGLASS en función del volumen de valorante y del pH.

TABLA VI.1

Condiciones iniciales de la serie de valoraciones realizadas para el estudio del sistema Cu(II)-hnca-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C.

Val. nº	V.	E°	[Cu]₀	[hnca]₀	[pic]₀	[H]₀
1	50.0	393.9	2.05	2.04	1.99	5.85
2	50.0	394.0	2.05	2.04	3.98	5.85
3	50.0	392.1	2.05	4.09	1.99	5.85
4	50.0	395.8	2.05	4.09	3.98	5.06
5	40.0	393.2	1.02	1.02	0.99	7.32
6	40.0	394.1	1.02	1.02	1.98	7.32
7	40.0	394.2	1.02	2.04	0.99	7.32

Nota: Las concentraciones están expresadas en milimol dm⁻³

TABLA VI.2

Resultados experimentales de las valoraciones realizadas para el estudio del sistema Cu(II)-hnca-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica

0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

Para cada valoración realizada se indica:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estándar, g, concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), concentración inicial de pic, concentración inicial de hnca, concentración inicial de cobre(II) y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de valorante y potencial leído correspondiente a cada adición.

Valoración 1

35	50.00	393.97	59.157	-0.1002	0.00199	0.00204	0.00205	0.00585
0.00	269.5		0.20	268.1	0.40	266.5	0.60	265.0
0.80	263.4		1.00	261.7	1.20	259.7	1.40	257.7
1.60	255.7		1.80	253.3	2.00	250.9	2.20	248.0
2.40	244.9		2.60	241.6	2.80	237.5	3.00	233.3
3.20	228.3		3.40	222.3	3.60	215.0	3.80	206.6
4.00	196.7		4.20	185.1	4.40	171.4	4.60	153.7
5.00	80.5		5.10	60.8	5.20	42.4	5.30	25.5
5.40	10.0		5.50	-4.0	5.60	-19.0	5.70	-36.4
5.80	-59.6		5.90	-113.6	6.00	-232.0		

Valoración 2

61	50.00	394.02	59.157	-0.1002	0.00398	0.00204	0.00205	0.00585
0.00	274.8	0.20	273.7	0.40	272.6	0.60	271.4	
0.80	270.1	1.00	268.7	1.20	267.4	1.40	265.9	
1.60	264.3	1.80	262.6	2.00	260.9	2.20	259.0	
2.40	257.0	2.60	254.9	2.80	252.6	3.00	250.0	
3.20	247.3	3.40	244.3	3.60	240.9	3.80	237.1	
4.00	232.8	4.20	227.8	4.40	221.9	4.60	215.0	
4.80	206.9	5.00	197.4	5.20	186.0	5.40	172.4	
5.60	154.3	5.80	120.3	6.00	-115.3	6.10	-192.7	
6.20	-221.5	6.30	-242.4	6.40	-259.1	6.50	-272.0	
6.60	-282.2	6.70	-290.3	6.80	-297.1	6.90	-302.7	
7.00	-307.5	7.10	-311.6	7.20	-315.3	7.30	-318.6	
7.40	-321.5	7.50	-324.2	7.60	-326.7	7.70	-328.9	
7.80	-331.0	7.90	-332.9	8.00	-334.7	8.10	-336.4	
8.20	-338.1	8.30	-339.6	8.40	-341.0	8.50	-342.4	
8.60	-343.6	8.80	-346.1	9.00	-348.3	9.20	-350.5	
9.70	-355.3							

Valoración 3

42	50.00	392.12	59.157	-0.1002	0.00199	0.00409	0.00205	0.00585
0.00	267.6	0.20	266.4	0.40	265.0	0.60	263.6	
0.80	262.1	1.00	260.4	1.20	258.6	1.40	256.8	
1.60	254.7	1.80	252.6	2.00	250.2	2.20	247.7	
2.40	245.0	2.60	241.9	2.80	238.5	3.00	234.8	
3.20	230.6	3.40	225.8	3.60	220.6	3.80	214.8	
4.00	208.6	4.20	201.9	4.40	194.8	4.60	187.4	
4.80	179.6	5.00	171.2	5.20	161.9	5.40	150.9	
5.60	136.9	5.70	127.9	5.80	117.1	5.90	104.2	
6.00	89.8	6.10	75.5	6.20	61.3	6.30	47.0	
6.40	31.9	6.50	15.2	6.60	-1.8	6.70	-21.4	
6.90	-75.4	7.10	-213.8					

Valoración 4

41	50.00	395.82	59.157	-0.1002	0.00398	0.00409	0.00205	0.00506
0.00	274.6	0.20	273.4	0.40	272.2	0.60	271.0	
0.80	269.6	1.00	268.1	1.20	266.6	1.40	265.0	
1.60	263.3	1.80	261.6	2.00	259.7	2.20	257.6	
2.40	255.4	2.60	252.9	2.80	250.3	3.00	247.4	
3.20	244.2	3.40	240.7	3.70	234.6	4.00	227.4	
4.30	218.9	4.60	209.0	4.90	198.2	5.20	186.7	
5.50	174.3	5.80	159.9	6.10	140.8	6.40	102.9	
6.70	-157.1	6.80	-189.5	6.90	-209.3	7.00	-225.6	
7.10	-239.5	7.20	-251.3	7.30	-260.6	7.40	-269.3	
7.50	-277.0	7.60	-283.9	7.70	-290.0	7.80	-295.5	
7.90	-301.1							

Valoración 5

27	40.00	393.20	59.157	-0.1002	0.00099	0.00102	0.00102	0.00732
0.00	270.0	0.20	268.5	0.40	266.7	0.60	264.9	
0.80	263.0	1.00	260.9	1.20	258.5	1.40	256.1	
1.60	253.4	1.80	250.2	2.00	246.7	2.20	242.6	
2.40	237.8	2.60	232.0	2.80	224.8	3.00	215.3	
3.10	209.4	3.20	202.2	3.30	193.6	3.40	182.9	
3.50	169.6	3.60	150.6	3.70	117.6	3.80	62.0	
3.90	16.5	4.00	-16.5	4.10	-56.8			

Valoración 6

23	40.00	394.12	59.157	-0.1002	0.00198	0.00102	0.00102	0.00732
0.00	273.6	0.10	272.8	0.30	271.3	0.50	269.7	
0.70	268.0	0.90	266.2	1.10	264.2	1.30	262.0	
1.50	259.7	1.70	257.2	1.90	254.4	2.10	251.4	
2.30	248.0	2.50	244.0	2.70	239.5	2.90	234.1	
3.10	227.5	3.30	218.9	3.50	207.3	3.70	190.5	
3.90	164.9	4.10	98.0	4.30	-221.6			

Valoración 7

20	40.00	394.20	59.157	-0.1002	0.00099	0.00204	0.00102	0.00732
0.00	271.3	0.30	268.7	0.60	265.9	0.90	262.7	
1.20	259.2	1.50	255.3	1.80	250.7	2.10	245.3	
2.40	238.6	2.70	230.1	3.00	218.7	3.30	202.8	
3.60	181.1	3.90	150.6	4.00	134.5	4.10	110.1	
4.20	75.8	4.30	39.0	4.40	-1.3	4.50	-49.9	

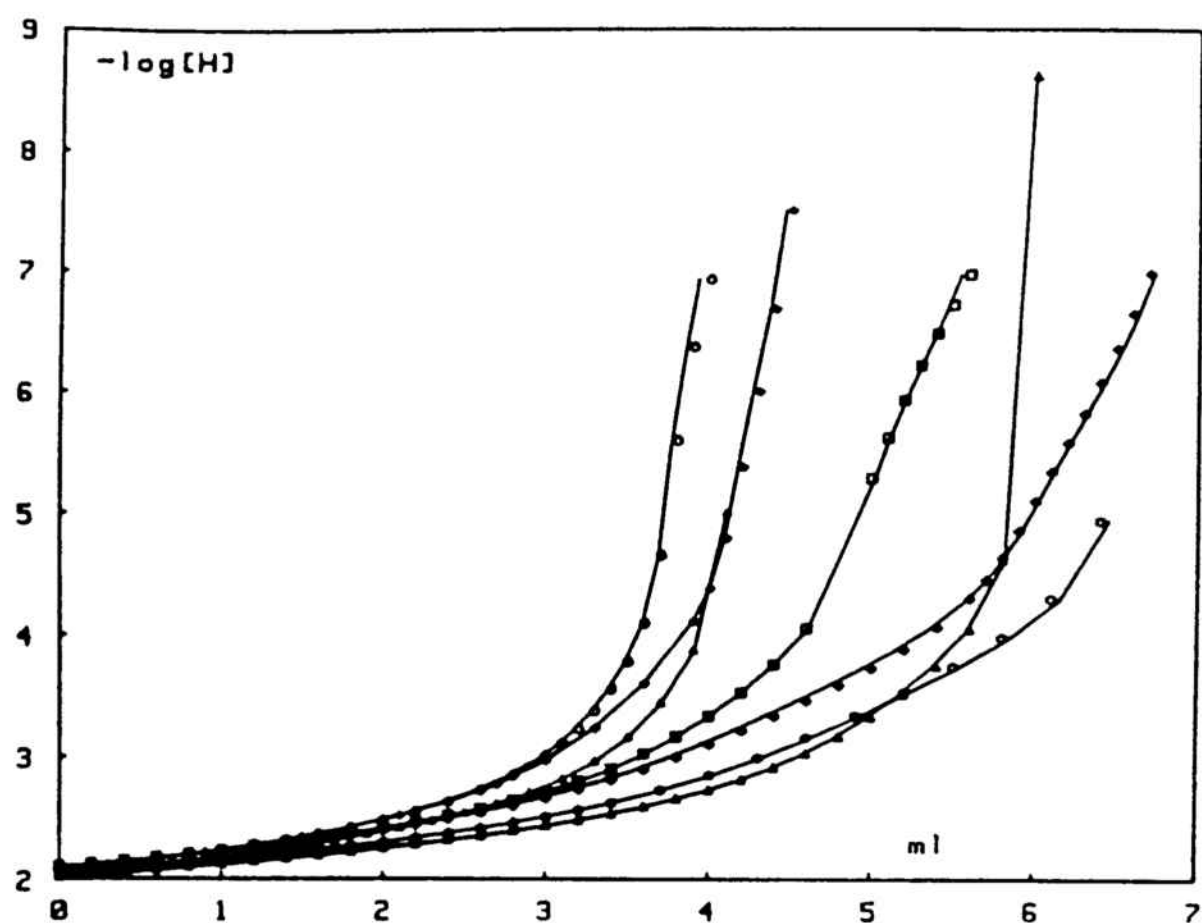


FIGURA VI.1: Curvas de valoración obtenidas en el estudio del sistema ternario Cu(II)-hnc-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

TABLA VI.3

Valores obtenidos para la constante global de estabilidad del complejo $[\text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})]^-$ presente en el sistema $\text{Cu(II)}-\text{hnca}-\text{pic}$, en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C, y los parámetros estadísticos resultantes evaluados por los programas empleados.

=====				
Tratamiento	MINIGLASS	MINIQUAD	SUPERQUAD	

			Mode 0	Mode 1
log $\beta_{1,1,1}$	18.80(9)	18.86(9)	18.88(9)	18.94(3)
U	0.157	... 1.86 10 ⁻⁷		
SK		-0.82		
K		6.93		
χ^2		396.6	70.2	306.9
F		0.0034		
Sigma	0.03		1.44	2.17

Correspondencias con los simbolos utilizados:

U, suma de los cuadrados de los residuales; SK, Skewnes; K, Kurtosis; χ^2 , chi-cuadrado; F, factor R.

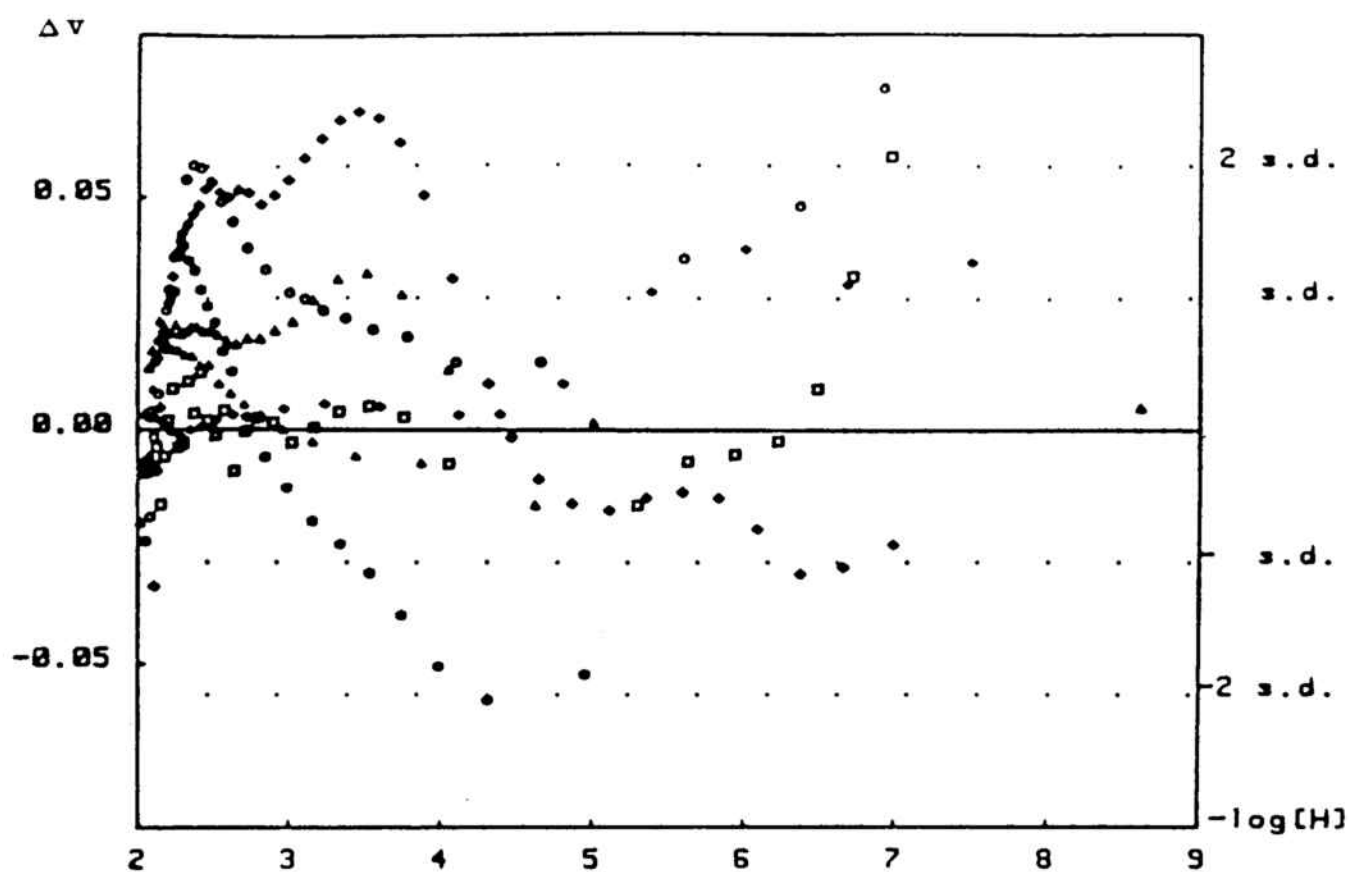


FIGURA VI.2: Distribución de errores (calculada por el programa MINIGLASS en función del volumen de valorante añadido) de las valoraciones correspondientes al estudio del sistema ternario $\text{Cu(II)}\text{-hnca-pic}$ en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

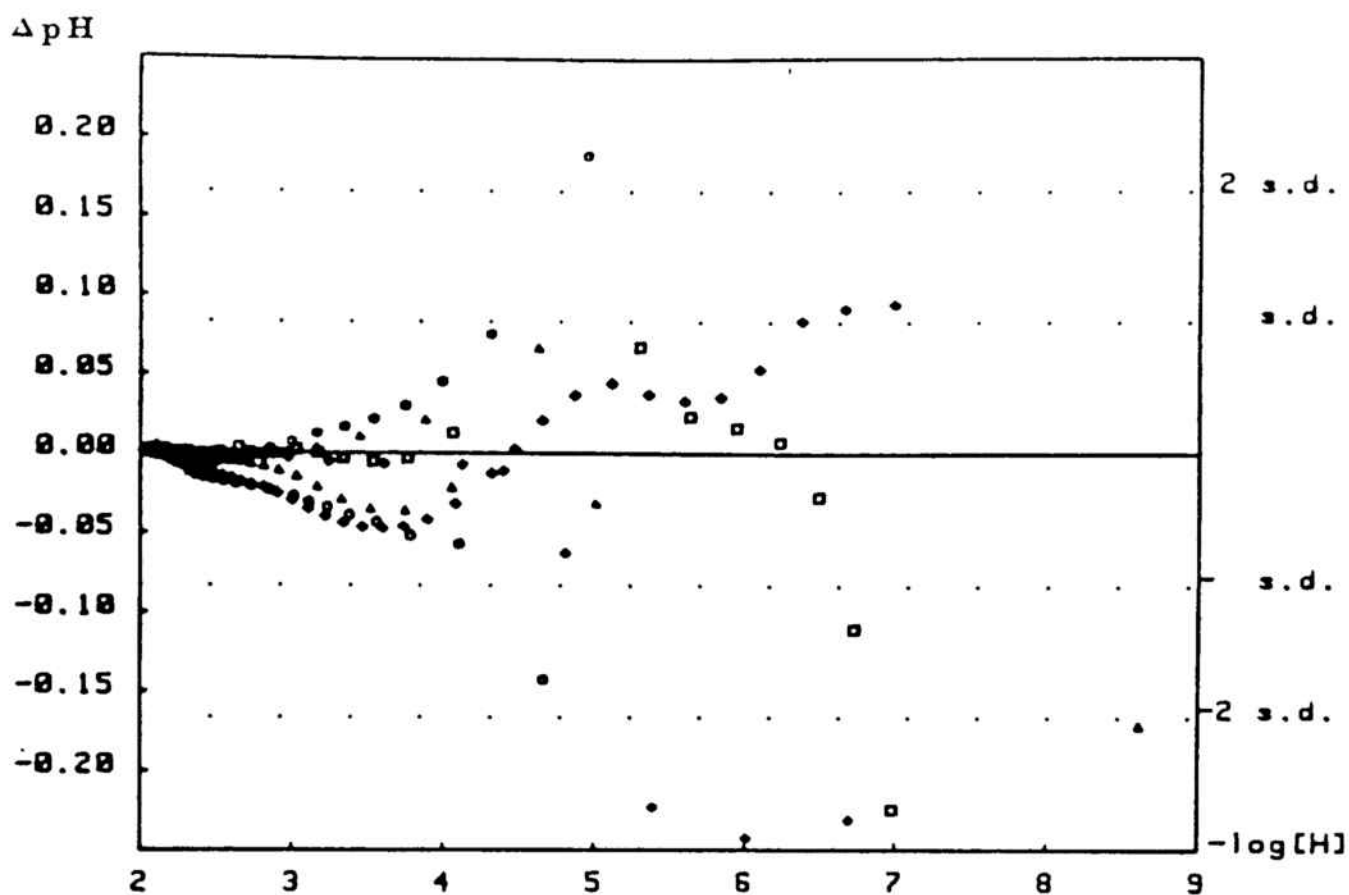


FIGURA VI.3: Distribución de errores (calculada por el programa MINIGLASS en función del pH) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema ternario Cu(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

4.b.- Resultados de los estudios de los equilibrios de complejación en el sistema ternario $\text{Zn(II)}-\text{hnca}-\text{pic}$

Se han estudiado soluciones que contenían las siguientes relaciones molares de concentración ($\text{Zn(II)} : \text{hnca} : \text{pic}$): 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 1:1:3 y 1:2:2 a un solo nivel o a dos niveles de concentración de ión zinc(II). En la Tabla VI.4 se reúnen las condiciones experimentales iniciales de las diversas valoraciones realizadas. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla VI.5 y se representan gráficamente en la figura VI.4, juntamente con las curvas de valoración "teóricas" calculadas a partir de los valores numéricos finales de las constantes de estabilidad, obtenidos por cálculo, indicadas por línea continua.

Los resultados experimentales de estas valoraciones se han sometido a tratamiento numérico mediante los programas MINIGLASS (14), MINIQVAD (15) y SUPERQUA. Como datos de entrada se han utilizado los valores de las constantes de protonación de los ligandos y de estabilidad de los complejos binarios obtenidos en capítulos anteriores. Teniendo en cuenta que los dos ligandos estudiados pueden actuar como bidentados y que el índice de coordinación del ión zinc(II) en solución puede ser 4 o 6, para la aplicación de los programas de cálculo se han postulado modelos en los que, además de los complejos binarios estudiados anterior-

mente, se halla presente solamente un complejo 1:1:1 o un complejo 1:1:2, o simultáneamente ambos complejos 1:1:1 y 1:1:2 (cabe recordar que el orden numérico dado para los tres coeficientes es el de Zn : hnca : pic).

Dado que en el estudio de la complejación binaria zinc(II)-hnca no se pudo detectar la especie compleja 1:2 (por lo menos dentro de los márgenes de pH estudiados), se creyó innecesario en el estudio de la complejación ternaria ensayar el modelo que incluye el complejo 1:2:1. En realidad el modelo que contiene los dos complejos 1:1:1 y 1:1:2 dió un ajuste, si no tan bueno como en el caso del cobre(II), sí suficientemente satisfactorio.

En la Tabla VI.6 se recogen los valores numéricos obtenidos en la determinación de las constantes de estabilidad de este sistema al aplicar los diferentes programas de cálculo, considerando la existencia simultánea de las dos especies ternarias, 1:1:1 y 1:1:2. En la Tabla VI.7, se recogen los valores numéricos obtenidos para dichas constantes cuando se postulan modelos en los que se admite la existencia de solamente una única especie ternaria, la 1:1:1 o bien la 1:1:2. Como que el ajuste que resulta es indudablemente mejor en el primer caso, el de la Tabla VI.6, son los valores de esta Tabla los adoptados como finales. En las figuras VI.5 y VI.6 se muestra la representación gráfica de la distribución de errores que se obtiene con el programa MINIGLASS en función del volumen de

valorante o del pH.

TABLA VI.4

Condiciones experimentales iniciales de la serie de valoraciones realizadas para el estudio del sistema Zn(II)-hnca-pic, en solución en dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. (Las concentraciones se expresan en milimol dm⁻³.)

Val. nº	V.	E°	[Zn].	[hnca].	[pic].	[H].
1	41.00	399.2	2.52	2.44	2.43	2.90
2	46.00	400.6	2.24	2.18	4.30	2.59
3	51.00	400.8	2.03	1.96	5.86	2.34
4	46.00	399.9	2.25	4.36	2.16	2.59
5	51.00	399.9	2.03	3.90	3.90	2.34
6	56.00	399.5	1.84	3.57	5.33	2.13

TABLA VI.5

Resultados experimentales de las valoraciones realizadas para el estudio del sistema Zn(II)-hnca-pic en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2

M en nitrato de potasio y 25°C.

Para cada valoración se indica:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estandard, g. concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), concentración inicial de ácido pic, concentración inicial de hnca, concentración inicial de zinc(II) y concentración inicial de ácido mineral.

Segunda línea y siguientes: Volumen añadido de valorante y potencial leído correspondiente.

Valoración 1

20	41.00	399.20	59.157	-0.1973	0.00243	0.00244	0.00252	0.00290
0.00	259.1		0.10	256.8	0.20	254.2	0.30	251.5
0.40	248.5		0.50	245.0	0.60	241.2	0.70	236.9
0.80	233.7		0.90	228.7	0.95	226.0	1.00	222.3
1.05	218.6		1.10	214.9	1.20	206.1	1.30	196.0
1.40	184.1		1.50	170.0	1.60	151.5	1.70	119.0

Valoración 2

31	56.00	396.40	59.157	-0.1973	0.00356	0.00358	0.00369	0.00224
0.00	263.4	0.10	262.0	0.20	260.5	0.30	259.0	
0.40	257.4	0.50	255.7	0.60	253.8	0.70	251.9	
0.80	249.8	0.90	247.6	1.00	245.3	1.10	242.7	
1.20	240.0	1.30	237.0	1.40	233.8	1.50	230.3	
1.60	226.4	1.70	222.2	1.80	217.6	1.90	212.6	
2.00	207.2	2.10	201.4	2.20	195.3	2.30	188.7	
2.40	181.6	2.50	173.7	2.60	164.8	2.70	154.2	
2.80	140.2	2.90	117.4	3.00	13.8			

Valoración 3

27	46.00	400.60	59.157	-0.1973	0.00430	0.00218	0.00224	0.00259
0.00	261.1	0.10	259.4	0.20	257.4	0.30	255.4	
0.40	253.2	0.50	250.8	0.60	248.3	0.70	245.5	
0.80	242.4	0.90	239.2	1.00	235.5	1.10	231.5	
1.20	227.0	1.30	222.0	1.40	216.3	1.50	210.0	
1.60	202.9	1.70	195.0	1.80	186.4	1.90	176.6	
2.00	165.3	2.10	151.1	2.20	130.6	2.30	79.6	
2.40	-78.9	2.50	-120.8	2.60	-155.9			

Valoración 4

30	51.00	400.80	59.157	-0.1973	0.00586	0.00196	0.00203	0.00234
0.00	260.8	0.10	259.2	0.20	257.4	0.30	255.6	
0.40	253.6	0.50	251.5	0.60	249.2	0.70	246.8	
0.80	244.2	0.90	241.4	1.00	238.4	1.10	235.0	
1.20	231.3	1.30	227.3	1.40	223.6	1.50	218.9	
1.60	213.5	1.70	207.6	1.80	201.2	1.90	194.4	
2.00	187.0	2.10	179.1	2.20	171.1	2.30	162.9	
2.40	152.8	2.50	141.0	2.60	126.8	2.70	108.9	
2.80	81.4	2.90	-78.8					

Valoración 5

32	51.00	399.90	59.157	-0.1973	0.00390	0.00390	0.00203	0.00234
0.00	258.6	0.10	256.9	0.20	255.0	0.30	253.0	
0.40	250.9	0.50	248.7	0.60	246.3	0.70	243.7	
0.80	241.0	0.90	238.0	1.00	234.8	1.10	231.4	
1.20	227.5	1.30	223.5	1.40	219.1	1.50	214.4	
1.60	209.4	1.70	204.1	1.80	198.6	1.90	192.8	
2.00	186.8	2.10	180.5	2.20	173.7	2.30	166.5	
2.40	158.3	2.50	148.8	2.60	136.8	2.70	120.2	
2.80	88.1	2.90	-70.4	3.00	-106.9	3.10	-141.2	

Valoración 6

25	46.00	399.90	59.157	-0.1973	0.00216	0.00436	0.00225	0.00259
0.00	257.6	0.10	255.5	0.20	253.3	0.30	250.8	
0.40	248.1	0.50	245.2	0.60	242.0	0.70	238.5	
0.80	234.6	0.90	230.4	1.00	225.6	1.10	220.4	
1.20	214.7	1.30	208.7	1.40	202.1	1.50	195.3	
1.60	188.1	1.70	180.6	1.80	172.4	1.90	163.3	
2.00	152.5	2.10	138.7	2.20	117.0	2.30	38.0	
2.40	-25.2							

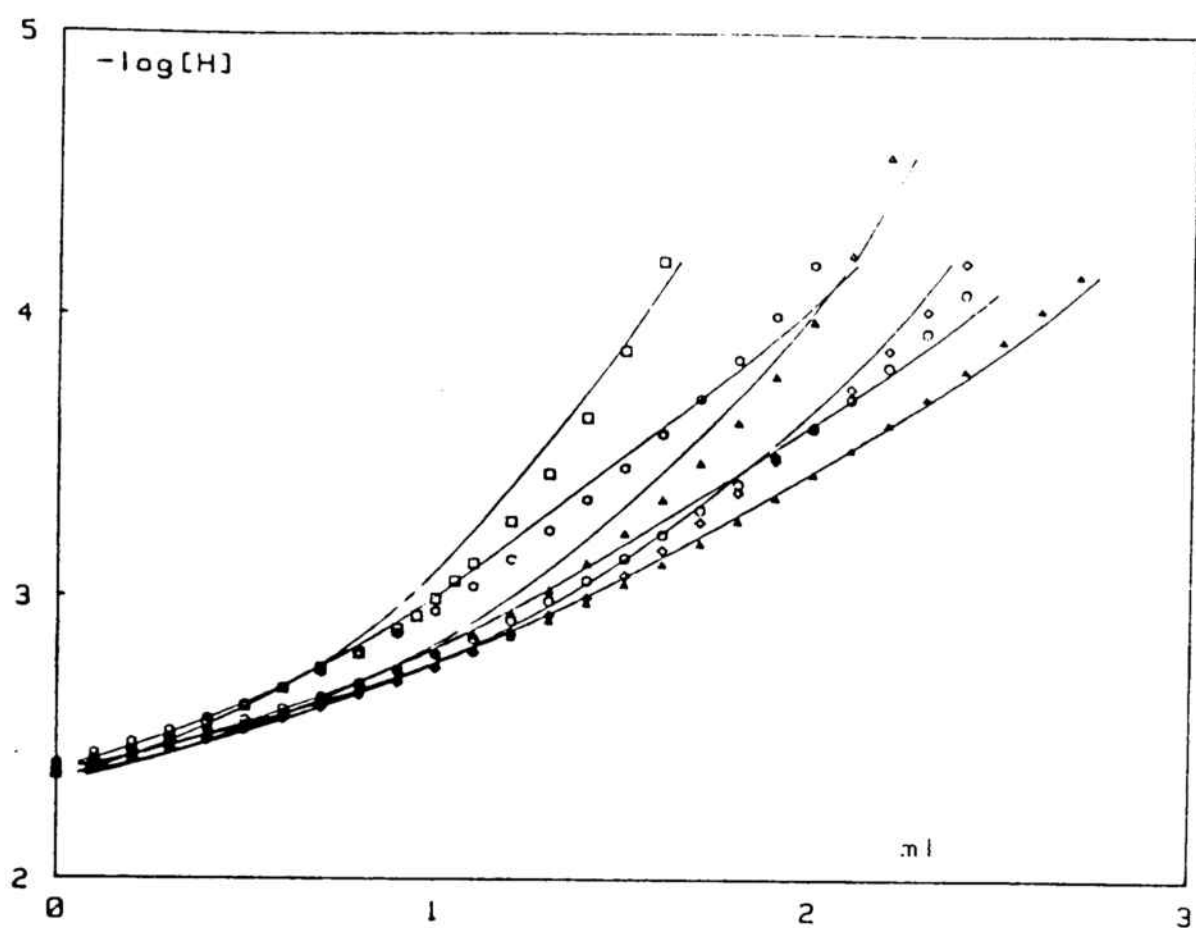


FIGURA VI.4: Curvas de valoración obtenidas en el estudio del sistema ternario $Zn(II)$ -hnaa-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

TABLA VI.6

Valores obtenidos para las constantes de estabilidad de los complejos ternarios presentes en el sistema sistema Zn(II)-hnca-pic. solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y a 25°C, y los parámetros estadísticos resultantes evaluados por los programas utilizados .

Modelo : se postula la existencia de las dos especies ternarias 1:1:1 y 1:1:2.

=====				
Tratamiento	MINIGLASS	MINIQUAD	SUPERQUAD	
			Mode 0	Mode 1

Nº. Curvas	6	6	6	
Nº. Puntos	141	141	141	
log β_{111}	18.0(2)	19.9(2)	18.4(3)	18.1(2)
log β_{112}	23.3(2)	23.4(2)	23.4(3)	23.3(2)
U	0.306	... 1.2 10 ⁻⁴		
SK		-0.7		
K		4.82		
F		0.0090		
χ^2		35.2	14.4	29.0
Sigma	0.05	2.39	2.97
=====				

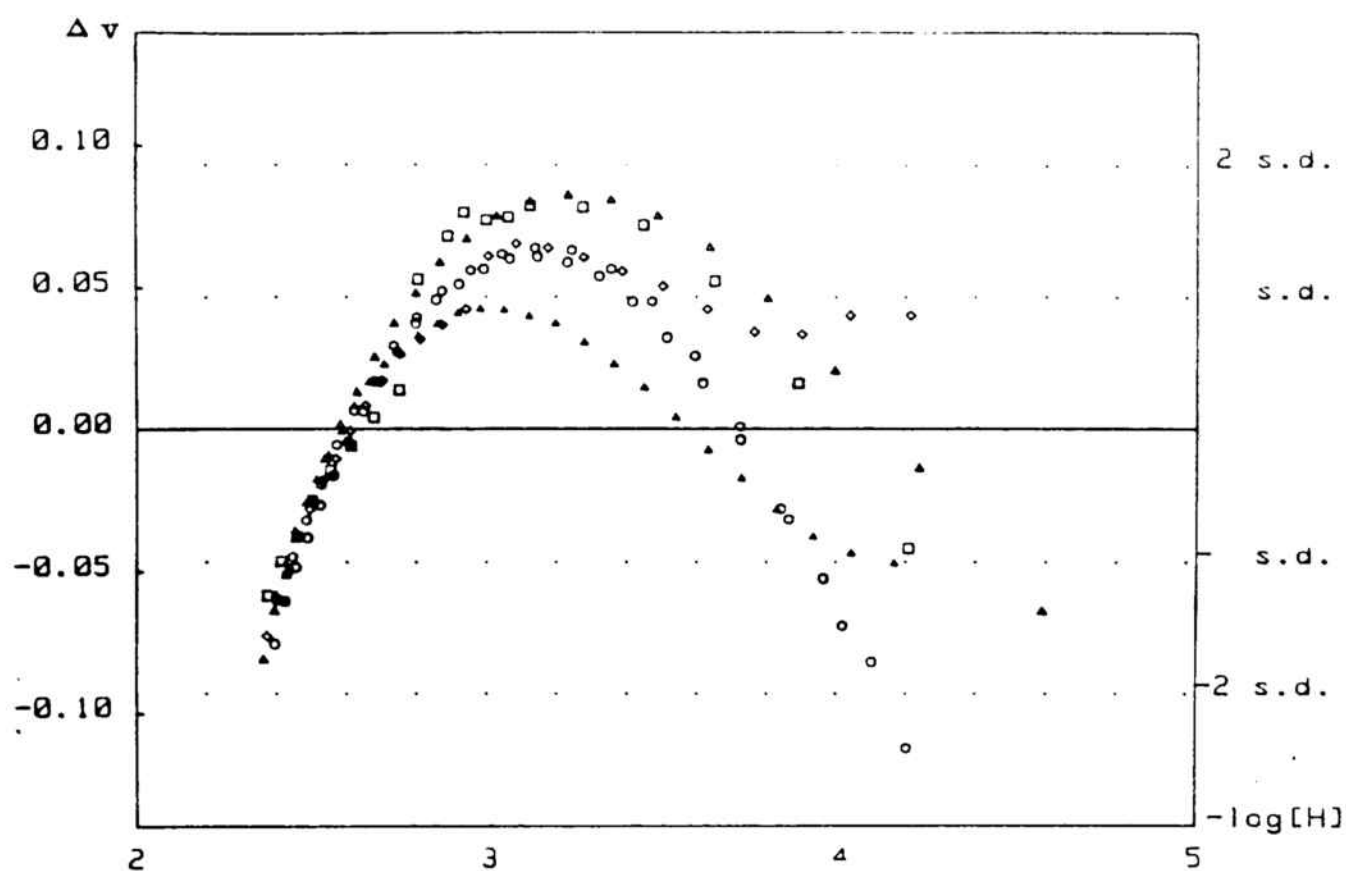


FIGURA VI.5: Distribución de errores (calculada por el programa MINIGLASS en función del volumen de valorante añadido) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema ternario $Zn(II)$ -hncapic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

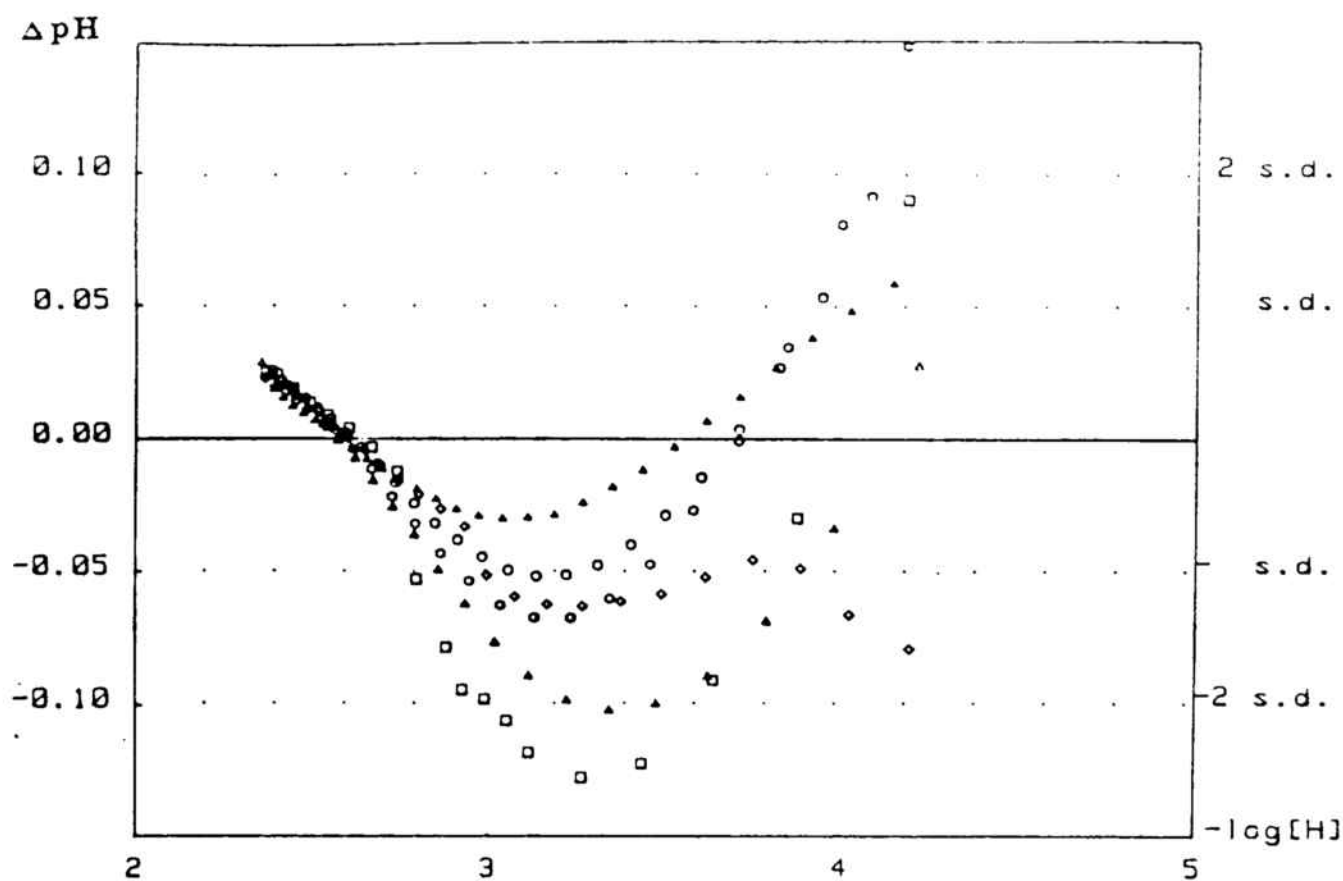


FIGURA VI.6: Distribución de errores (calculada por el programa MINIGLASS en función del pH) en las valoraciones correspondientes al estudio del sistema ternario $Zn(II)$ -hnc-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

TABLA VI.7

Valores numéricos obtenidos para las constantes de estabilidad de los complejos ternarios presentes en el sistema Zn(II)-hnca-pic. en solución en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

A) Modelo: se postula la existencia de la única especie ternaria 1:1:1

Tratamiento	MINIGLASS	MINIQUAD	SUPERQUAD	
			Mode 0	Mode 1
log β_{111}	18.3(2)	18.2(1)	18.7(2)	18.5(1)
U	0.393	1.6 10^{-4}		
SK		-0.41		
K		4.94		
F		0.0103		
χ^2		20.6	15.09	50.60
Sigma	0.05		2.62	3.81

TABLA VI.7 (continuación)

B) Modelo: se postula la existencia de la única especie ternaria 1:1:2

Tratamiento	MINIGLASS	MINIQUAD	SUPERQUAD	
			Mode 0	Mode 1
log β_{112}	23.5(1)	23.5(1)	23.7(2)	23.6(1)
U	0.357	1.51	10 ⁻⁴	
SK		-0.91		
K		5.21		
F		0.01000		
χ^2		67.4	13.95	36.99
Sigma	0.05		2.64	3.56

Correspondencias de los símbolos utilizados en estas

tablas: U, suma de los residuales; SK,

Skewnes; K, Kurtosis; χ^2 , chi-cuadrado; F, factor F.

VI.5.- Análisis de los resultados

5.a.- Sistema Cu(II)-hnca-pic

En los resultados obtenidos para este sistema se aprecia la existencia de una única especie mixta 1:1:1. En la figura VI.7 se muestra la curva de valoración de una de las experiencias realizadas; la línea continua indica la curva de valoración "teórica" calculada teniendo en cuenta la especie ternaria, la línea de trazos es la curva calculada sin tener en cuenta esta especie y si sólo los complejos binarios, los puntos representan los datos experimentales. Se aprecia ya visualmente que la consideración de la especie ternaria permite obtener un mejor ajuste entre los datos experimentales y la curva calculada.

En la Tabla VI.8 se reúnen los valores de las constantes de equilibrio que definen este sistema considerando los distintos tipos de equilibrio coexistentes posibles. A partir de estas constantes se han calculado los diagramas de distribución de especies en función del pH en el sistema Cu(II)-hnca-pic que se representan en las figuras VI.8, VI.9 y VI.10. En la figura VI.8 se representa la distribución de las especies que contienen el ligando hnca, que son: el propio ligando, sus formas protonadas, los complejos binarios Cu(II)-hnca y la especie ternaria

$\text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$. En este diagrama la ordenada ALFA representa la fracción de hnca que forma parte de cada una de las especies indicadas a cada valor de pH. En la figura VI.9 se da la distribución de las especies que contienen el ligando pic, es decir, el propio ligando, sus dos formas protonadas, los complejos binarios $\text{Cu}(\text{II})\text{-pic}$ y la especie ternaria; (ALFA representa ahora la fracción de pic que forma parte de cada una de las especies a cada pH). En la figura VI.10 se da finalmente la distribución de las especies que contiene ión cobre(II), que son: ión cobre(II) libre, los dos complejos binarios Cu-hnca , los dos complejos Cu-pic y el complejo ternario 1:1:1. (la ordenada ALFA es ahora la fracción de cobre(II) en cada especie). Estos diagramas representan la distribución de las diferentes especies en función del pH de la solución que las contiene. La forma de las curvas de distribución en estos diagramas varía según la relación de concentraciones totales de los diversos componentes presentes en la solución (20). Para la construcción de los diagramas mostrados en las figuras VI.8, VI.9, y VI.10 se ha adoptado una relación de concentraciones molares 1:1:1 (los tres componentes se hallan presentes en la solución a la misma concentración analítica total, que se ha tomado igual a 0.02 mol dm^{-3}).

En estos diagramas las secuencias de cuatro dígitos corresponden a las especies de fórmula

general: $(pic)_p (hnca)_q (Cu)_r (H)_s$, donde p, q, r y s son los subíndices estequiométricos de la fórmula de la especie.

Así:

<u>pqrs</u>	<u>especie</u>	<u>pqrs</u>	<u>especie</u>
1002	$H_2(pic)^+$	0010	$Cu(II)$
1001	$H(pic)$	1010	$Cu(pic)^+$
1000	$(pic)^-$	2010	$Cu(pic)_2$
0102	$H_2(hnca)$	0110	$Cu(hnca)$
0101	$H(hnca)^-$	0210	$Cu(hnca)_2^{2-}$
0100	$(hnca)^{2-}$	1110	$Cu(pic)(hnca)^-$

La distribución del ión cobre(II) entre las diferentes especies complejas presentes en el sistema ternario en estudio, en función del pH, se ha calculado también para otras razones de concentración diferentes de los componentes. Los diagramas correspondientes se representan en las figuras VI.10 - VI.13. Así, en la figura VI.10 las razones de concentración molar $(pic : hnca : Cu)$ eran 1:1:1, en la figura VI.11 son 1:1:2, en la figura VI.12 son 1:2:1 y en la figura 13 son 2:1:1. En las soluciones representadas por estas figuras la concentración total de ión cobre(II) es constante e igual a 0.020 M excepto en la figura VI.11 en la que es 0.04 M.

Comparando entre sí las figuras VI.10 y VI.12 se observa que un aumento de la concentración de hnca favorece la formación de las especies 1110 y 0110 ya en soluciones más ácidas y, en especial, provoca un aumento notable de la

concentración del complejo mixto 1110 en todo el campo de pH en el que este se forma. (Por ejemplo, a pH 7.0 un 65% del cobre(II) está en forma de la especie ternaria cuando la solución contiene una mezcla equimolar de los componentes, mientras que cuando la relación de concentraciones es la 1:2:1, el complejo ternario liga el 82% del cobre(II)). Las figuras VI.10 y VI.13 ponen de manifiesto que un aumento en la concentración de pic, en cambio, provoca la formación casi exclusiva del complejo binario 2010 ($\text{Cu}(\text{pic})_2$), y retrasa el inicio de la formación del complejo ternario 1110 hasta valores de pH superiores a 8.0. La comparación de las figuras VI.10 y VI.11 ilustra los efectos que produce el aumento de concentración del ión cobre(II): se observa que a pH bajo (inferior a 5.0) disminuye notablemente la fracción de ión cobre(II) complejada por pic. A pH superior a 5.0 la fracción del complejo $\text{Cu}(\text{pic})$ aumenta, pero, en cambio, la fracción presente en la forma $\text{Cu}(\text{pic})_2$ disminuye muy fuertemente en todo el campo de pH estudiado (2.0-7.0). La complejación con el hnca también es afectada: la fracción de cobre(II) presente en el complejo 1:1 aumenta en todo el campo de pH en el que existe esta especie, mientras que la formación de la especie 1:2 llega a hacerse no apreciable. La fracción de cobre(II) presente en el complejo mixto disminuye muy fuertemente en todo el campo de existencia de esta especie. Puede decirse, en resumen, que dentro del

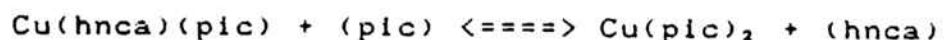
campo de pH estudiado (2.0-7.0), preponderan como es lógico en las soluciones en las que hay un exceso de ión cobre(II) presente, los complejos 1:1 tanto el $\text{Cu}(\text{hnca})$ como el $\text{Cu}(\text{pic})$. A pH 7.0, al cual los complejos superiores están algo más favorecidos, aproximadamente el 35% del cobre(II) está en forma $\text{Cu}(\text{hnca})$ y el 25% en la $\text{Cu}(\text{pic})$. A este pH la fracción de cobre(II) presente en el complejo mixto no llega a alcanzar el 18%.

Los resultados alcanzados hasta aquí, se han generalizado, según la metodología usual (17-19) con los representados en la figura VI.14 en las que se muestran las curvas de distribución del complejo ternario $\text{Cu} : \text{hnca} : \text{pic}$ respecto al pH para catorce relaciones diferentes de concentraciones de los constituyentes. Al aumentar la proporción de hnca presente (de equimolar con el $\text{Cu}(\text{II})$ y el pic hasta 50 veces la concentración de estos la formación del complejo mixto resulta muy favorecida, apareciendo en las soluciones a concentración apreciable de este ya a pH más ácido. A partir de un exceso doble de hnca (curva 1:2:1) la formación del complejo ternario tiende hacia un máximo a valores altos del pH, con 90-92% del cobre total presente en la forma de este complejo. En la familia de curvas 1:n:1 se observa que el tramo ascendente se desplaza hacia valores más bajos de pH al aumentar el exceso de hnca: así, para $n = 2$, el 50% del cobre(II) está en forma del complejo ternario a $\text{pH} = 7.0$, para $n = 10$ a pH

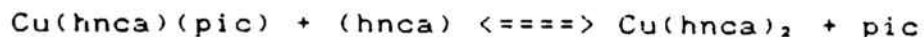
6.0 y para $n = 50$, a pH 5.1.

Aumentando la proporción de pic no se observa este desplazamiento de la formación del complejo ternario hacia pH más ácidos. En cambio, se observa que la cantidad máxima de complejo 111 disminuye fuertemente al aumentar la proporción de pic, tanto en las curvas 1:1:n, como en las curvas 1:2:n. Por ejemplo, a pH 9.0, la fracción de cobre(II) contenida en el complejo ternario es aproximadamente del 80% en soluciones que contienen Cu : hnca : pic en relación 1:1:1, del 70% para la relación 1:1:1.25, del 50% para la relación 1:1:1.50, del 25% para la relación 1:1:1.75 y escasamente del 5% para la relación 1:1:2.

Todo el comportamiento descrito en las figuras VI.10 a la VI.13 y la figura VI.14 pone de manifiesto que la reacción:



se desplaza fuertemente hacia la derecha cuando aumenta la concentración de pic, mientras que la reacción:



se desplaza hacia la izquierda.

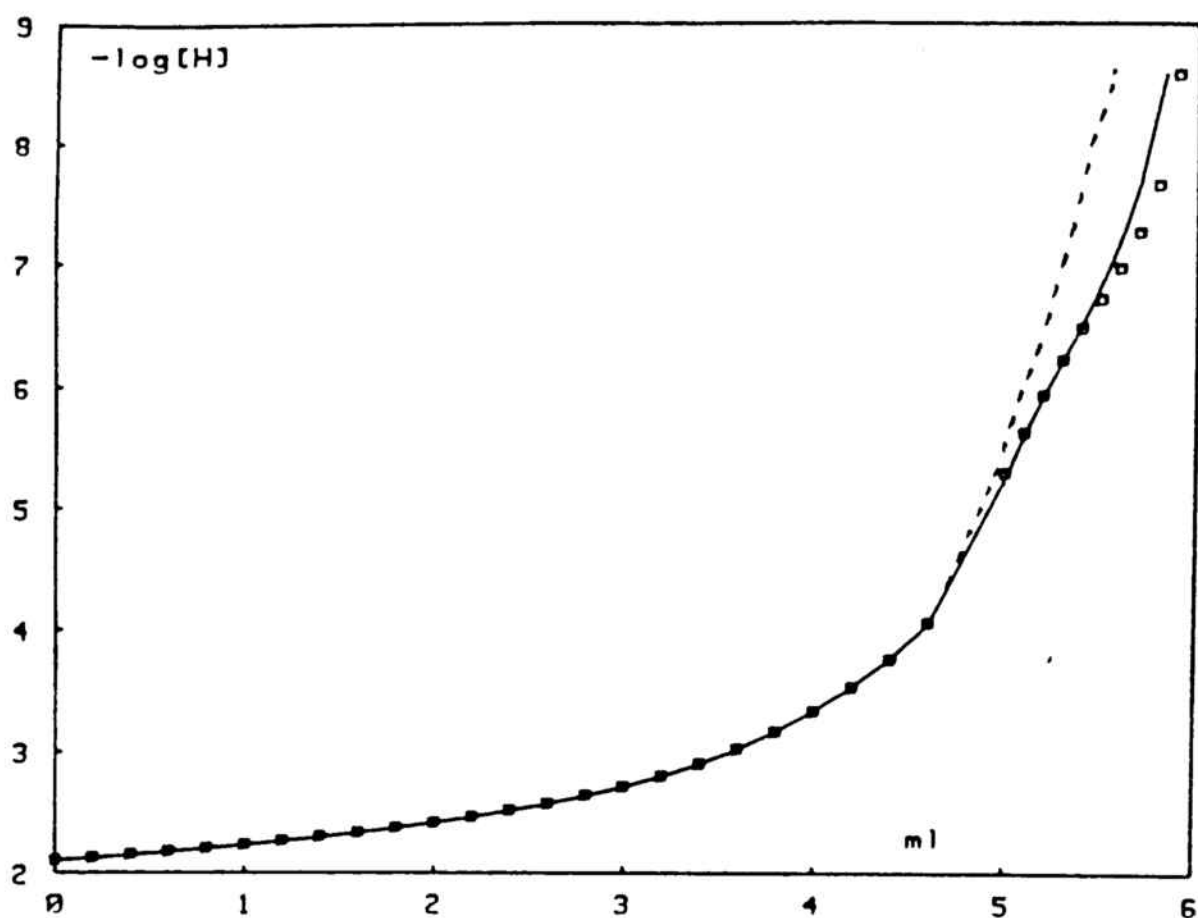


FIGURA VI.7: Curva de valoración de una de las experiencias realizadas en el estudio del sistema Cu(II)-hnc-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio a 25°C. La línea continua es la curva de valoración calculada considerando la existencia de la especie mixta 1:1:1; la línea de trazos es la curva calculada sin tener en cuenta esta especie.

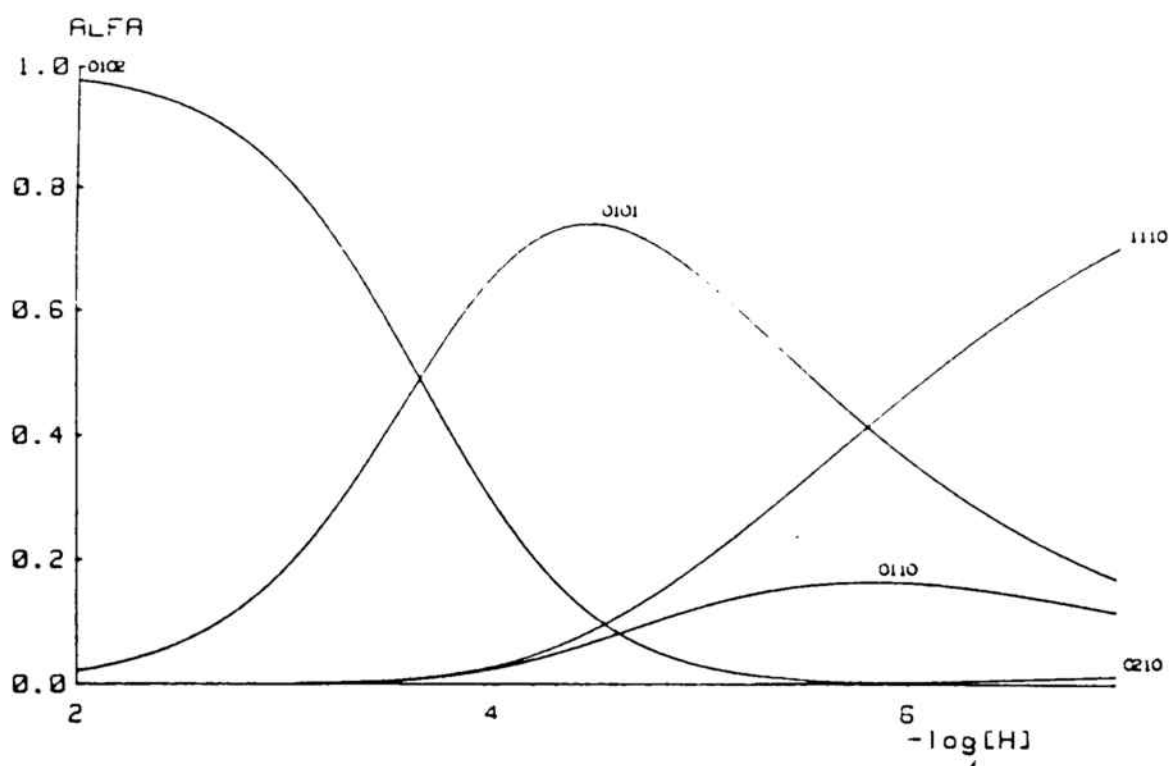


FIGURA VI.8: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen hnca, en el estudio del sistema Cu(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Cu]:[hnca]:[pic] es 1:1:1 y [Cu] = 0.02 M.

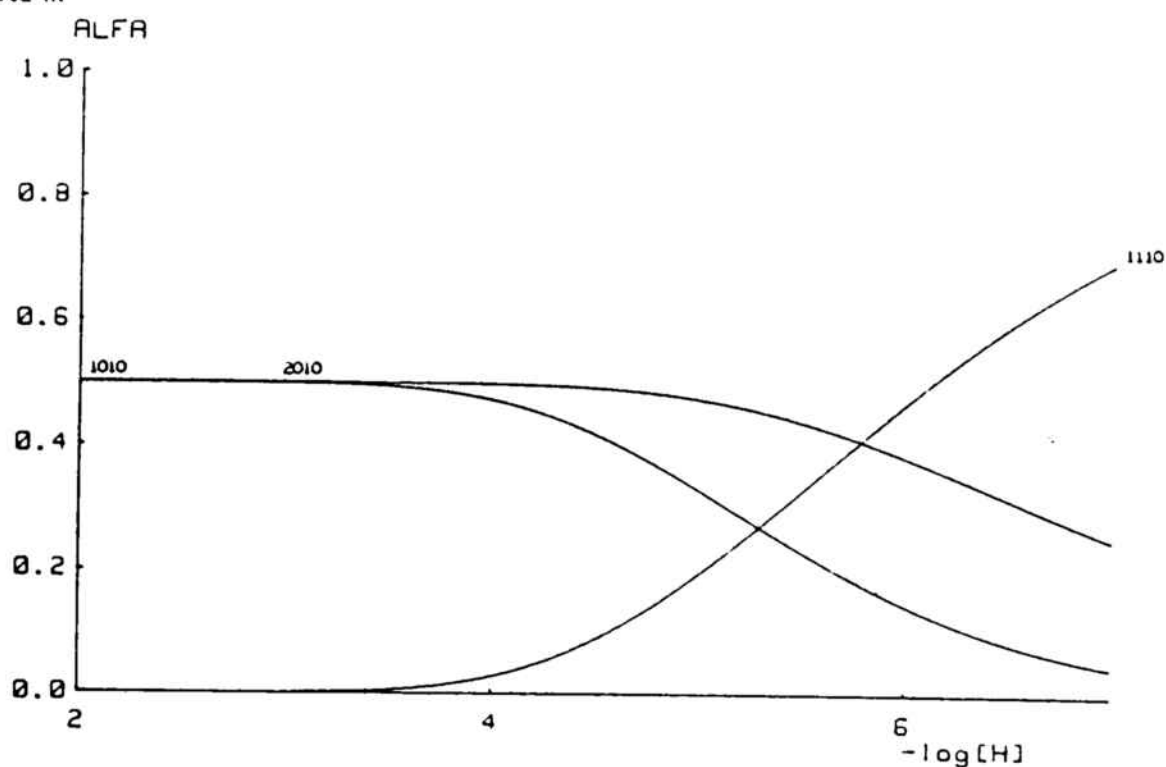


FIGURA VI.9: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen pic, en el estudio del sistema Cu(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Cu]:[hnca]:[pic] es 1:1:1, [Cu] = 0.02 M.

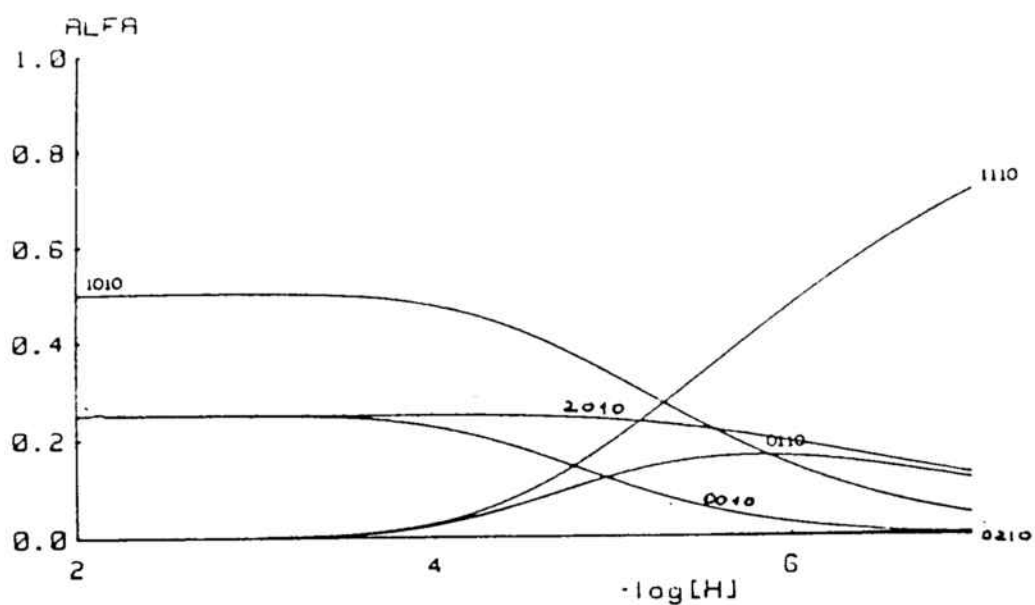


FIGURA VI.10: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Cu(II) , en el estudio del sistema $\text{Cu(II)}-\text{hnca}-\text{pic}$ en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[\text{Cu}]:[\text{hnca}]:[\text{pic}]$ es 1:1:1 y $[\text{Cu}] = 0.02 \text{ M}$.

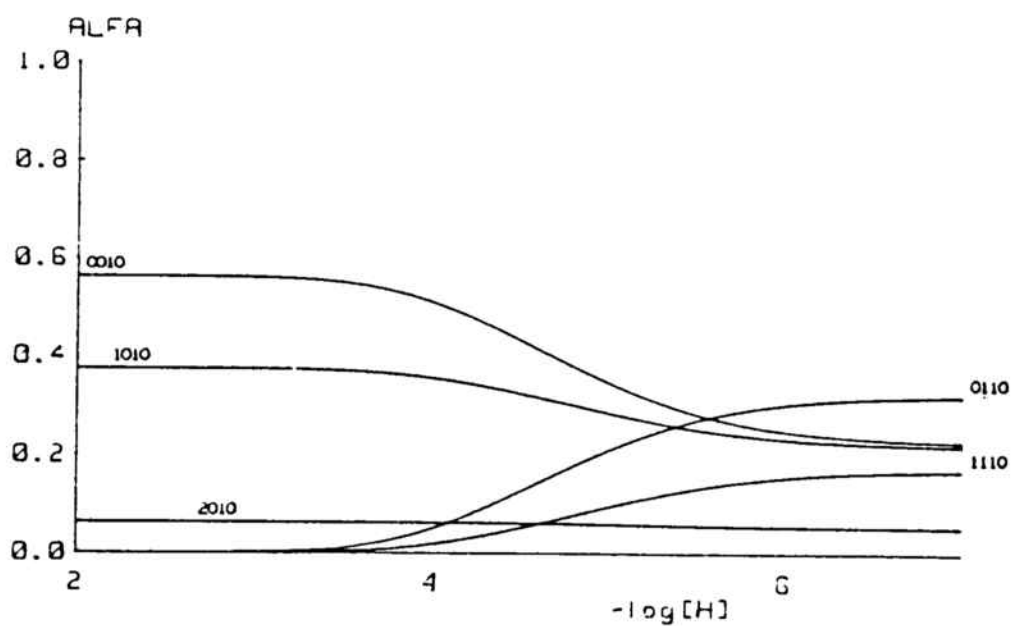


FIGURA VI.11: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Cu(II) , en el estudio del sistema $\text{Cu(II)}-\text{hnca}-\text{pic}$ en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[\text{Cu}]:[\text{hnca}]:[\text{pic}]$ es 2:1:1 y $[\text{Cu}] = 0.04 \text{ M}$.

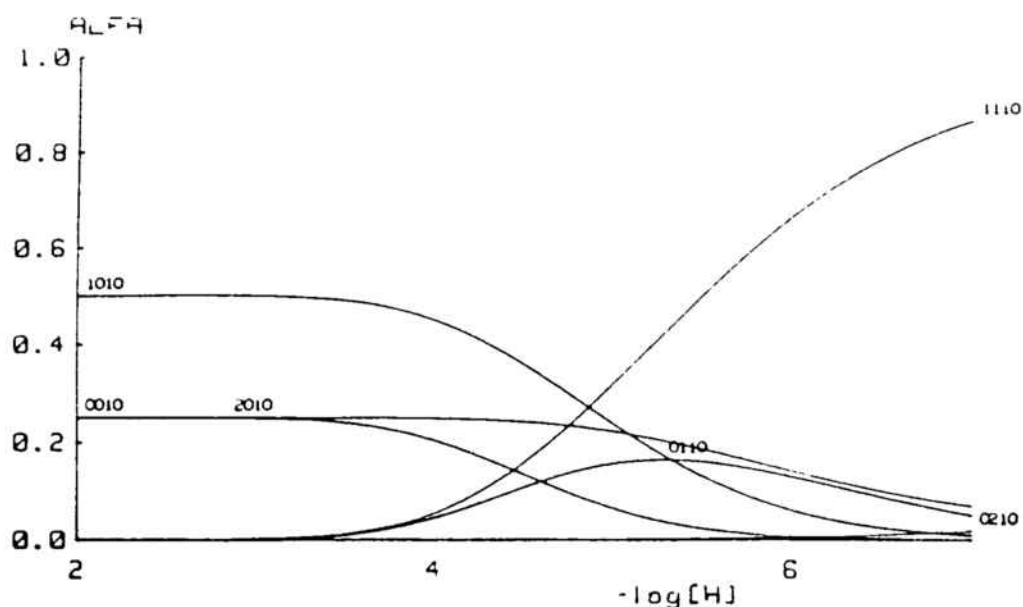


FIGURA VI.12: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Cu(II) , en el estudio del sistema Cu(II) -hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[\text{Cu}]:[\text{hnca}]:[\text{pic}]$ es 1:2:1 y $[\text{Cu}] = 0.02 \text{ M}$.

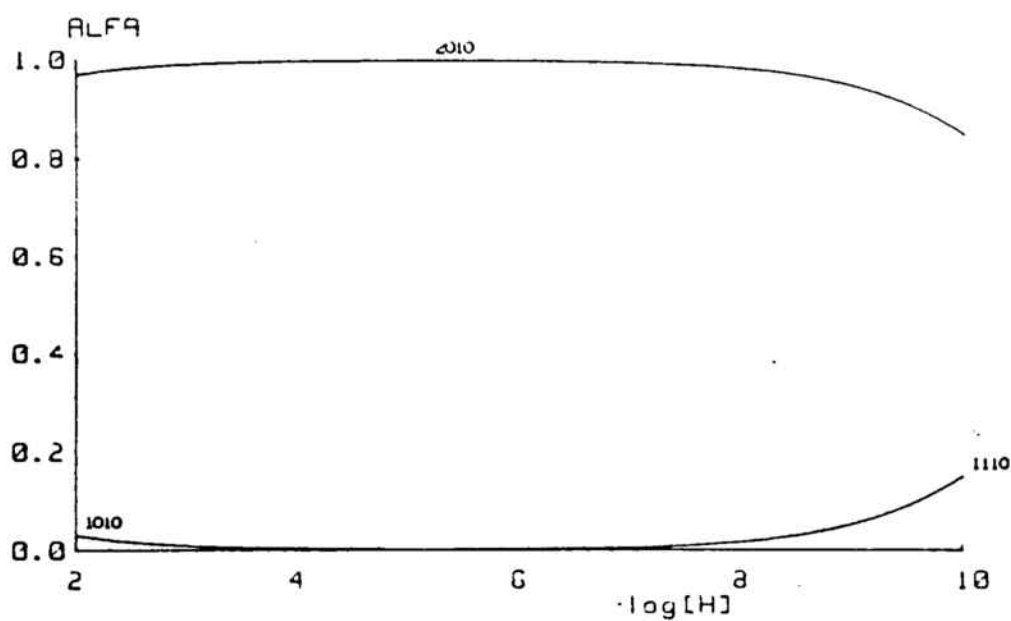


FIGURA VI.13: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Cu(II) , en el sistema Cu(II) -hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[\text{Cu}]:[\text{hnca}]:[\text{pic}]$ es 1:1:2 y $[\text{Cu}] = 0.02 \text{ M}$.

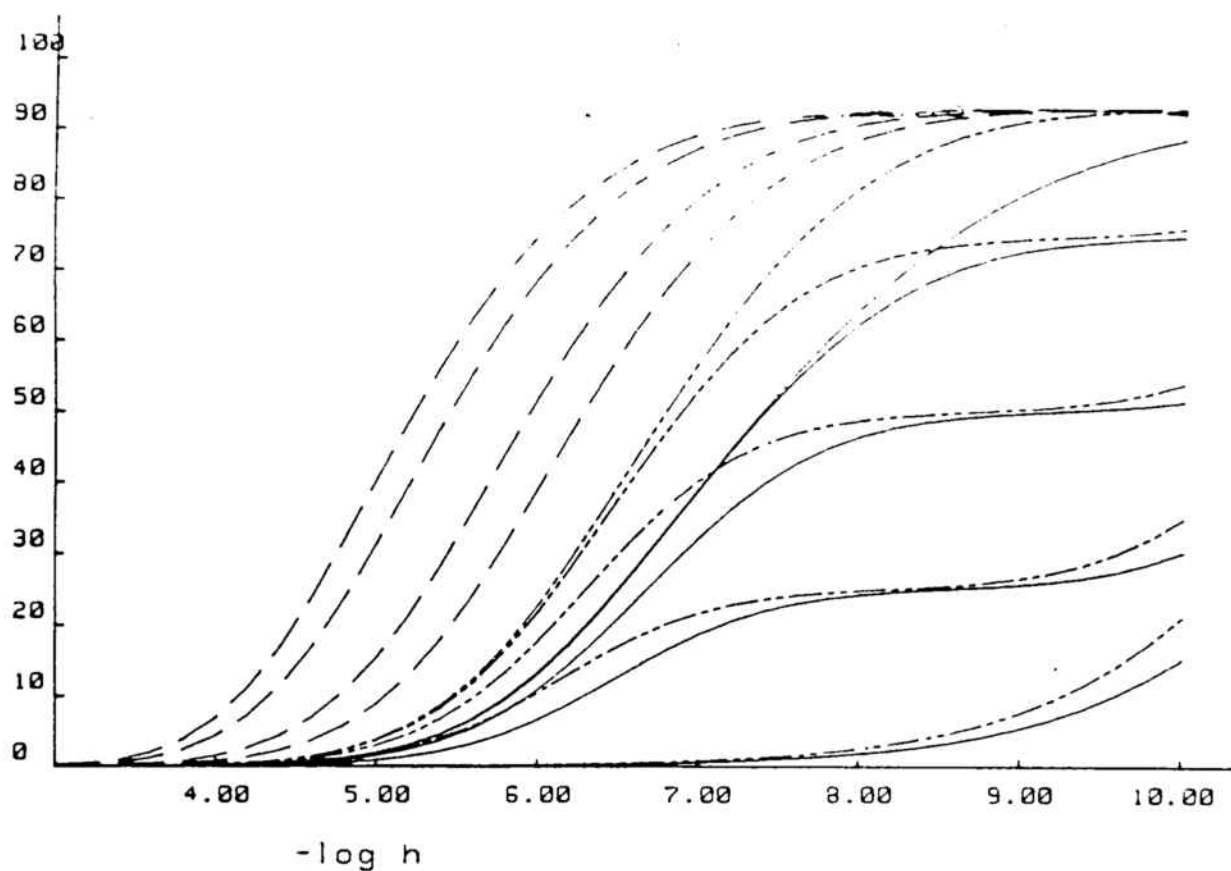


FIGURA VI.14: Variación en función del pH de la fracción de Cu(II) presente en forma de la especie mixta Cu(hnca)(pic) a diferentes relaciones molares de concentración de los constituyentes. Las relaciones $[\text{Cu}]:[\text{hnca}]:[\text{pic}]$ son las siguientes:

———— de arriba a abajo 1:1:1; 1:1:1.25; 1:1:1.50; 1:1:1.75; 1:1:2.

— — — de izquierda a derecha 1:50:1; 1:30:1; 1:10:1; 1:5:1.

— .. — .. de arriba a abajo 1:2:1; 1:2:1.25; 1:2:1.50; 1:2:1.75; 1:2:2.

TABLA VI.8

Constantes de estabilidad en el sistema Cu(II)-hnca-pic, en medio dioxano-agua 1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C.

Reacción		log K
I) $\text{Cu} + \text{hnca} + \text{pic} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$		18.94
II) $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{pic})_2 + \frac{1}{2} \text{Cu}(\text{hnca})_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$		1.38*
III) $\text{Cu}(\text{pic}) + \text{Cu}(\text{hnca}) \rightleftharpoons \text{Cu} +$ $+ \text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$		-0.26**
IV) $\text{Cu}(\text{pic}) + (\text{hnca}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$		10.18
V) $\text{Cu}(\text{hnca}) + (\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$		8.50
(*) El valor de esta constante es log K _s .		
(**) El valor de esta constante es Δ log K.		

La estabilización del complejo ternario 1110 con respecto a los complejos binarios respectivos con el mismo número de ligandos es más alta que lo esperado a partir de consideraciones estadísticas. El valor de la constante de estabilidad después de restar de log K_s la contribución estadística log K_e es log K_e = log K_s - 0.30 = 1.38 -

0.30 = 1.08. es algo más elevado que el valor correspondiente para el sistema Cu(II)-sal-pic estudiado por Casasas y Tauler (12) ($\log K_{\text{a}} = 0.85$).

La constante de equilibrio $\Delta \log K$ tiene un valor negativo de -0.26, este es del mismo orden que el valor correspondiente para el sistema Cu(II)-sal-pic (12) $\Delta \log K = -0.29$).

En la Tabla VI.9 se muestran los valores de las constantes de estabilización de los complejos ternarios Cu(hnca)(pic) y Cu(sal)(pic) (tomados de la ref.12) y las constantes de estabilidad de los sistemas binarios implicados en la formación de los complejos ternarios en ambos casos.

Comparando los resultados obtenidos en los dos sistemas y sin considerar la diferencia de medios y fuerza iónica, en los que se han llevado a cabo estos estudios; se observa una mayor estabilización del sistema ternario para el caso del Cu(hnca)(pic) (ver Tabla VI.9, mayor valor de $\log \beta_{111}$) lo que podría explicarse por la relativa dificultad de adición de una segunda molécula de hnca al complejo Cu(hnca) 1:1 debido a un cierto impedimento estérico, (valor de $\log K_1/K_2$ más elevado en nuestro caso que en el estudiado por Casasas y Tauler) lo que favorece la adición de una molécula de pic sobre el complejo Cu(hnca) (1:1). Esto coincide también con el hecho de que para nuestro sistema se obtiene un valor ligeramente superior de la

constante $\log K_{..}$, constante que considera los factores estéricos, mientras que no se apreciaba esta diferencia al considerar $\Delta \log K$, cuyos valores obtenidos son del mismo orden, ya que esta constante no considera los factores estéricos.

A partir de los diagramas de distribución en función del pH que indican que a partir de pH 3.8 la especie mayoritaria es la $\text{Cu}(\text{pic})$ y que la constante de equilibrio más elevada corresponde a la ecuación IV de la Tabla VI.8, de adición de una molécula de hnca sobre el complejo $\text{Cu}(\text{pic})$, se postula que éste es el proceso que prepondera para la formación de la especie ternaria.

TABLA VI.9

a) Valores obtenidos para las constantes de estabilización del complejo $\text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$ (en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio) y del complejo $\text{Cu}(\text{sal})(\text{pic})$ ((12) en solución acuosa, a la fuerza iónica 1 M en nitrato de potasio) a 25°C.

=====				
Especie	$\log \beta_{111}$	$\log K_{..}$	$\log K_{..}$	$\Delta \log K$

$\text{Cu}(\text{hnca})(\text{pic})$	18.94	1.38	1.08	-0.26
$\text{Cu}(\text{sal})(\text{pic})$	17.25	1.16	0.86	-0.29
=====				

b) Valores obtenidos para las constantes de estabilidad de los sistemas binarios Cu(pic) y Cu(sal) (12) y Cu(pic) y Cu(hnca) en las condiciones particulares que se indican en cada caso.

=====				
Sistema	Cu(sal)	Cu(pic)	Cu(hnca)	Cu(pic)

log K ₁	10.63	7.73	10.44	8.76
log K ₂	8.36	6.88	7.76	8.16
log (K ₁ /K ₂)	2.27	0.85	2.68	0.60

Condiciones	solución acuosa		50% de dioxano (v/v)	
	μ = 1 M (KNO ₃)		μ = 0.2 M (KNO ₃)	
=====				

5.b.-Sistema Zn(II)-hnca-pic

De los resultados obtenidos para este sistema se deduce la existencia de dos especies ternarias la 1:1:1 y la 2:1:1 (pic : hnca : Zn).

En la figura VI.4 se aprecia que el mejor ajuste entre las curvas "teóricas" de valoración y los puntos experimentales correspondientes de las diferentes valoraciones se obtiene si se considera la existencia de las dos especies mixtas indicadas arriba. La figura VI.16 muestra una curva de valoración calculada en el supuesto de que no se forman especies mixtas y suponiendo la formación de las dos especies indicadas, juntamente con los puntos experimentales obtenidos directamente; se confirma el mejor ajuste mencionado antes.

En la Tabla VI.10, se reúnen los valores de las constantes de estabilidad obtenidas para los equilibrios de formación de las especies ternarias (equilibrios I y II), juntamente con los valores de las constantes de equilibrio que se indican (equilibrios III a VIII) calculadas a partir de las anteriores y de las constantes de los complejos binarios determinadas con anterioridad.

Los diagramas de distribución de las especies presentes en el sistema mixto (a una relación de concentraciones totales hnca : pic: Zn = 1:1:1) se representan en función del pH en las figuras VI.17, VI.18 y VI.19. En la figura

VI.17. se muestra la distribución de las especies que contienen el ligando hnca, que son: el propio ligando, sus formas protonadas, los complejos binarios Zn(II)-hnca y la especie ternaria. En este diagrama ALFA representa la fracción de hnca que forma parte de cada una de las especies indicadas a cada valor de pH. La figura VI.18 muestra la distribución de las especies que contienen el ligando pic y la figura VI.19 la distribución de las especies que contienen Zn(II), (siendo la ordenada ALFA, respectivamente, la fracción de pic en cada una de sus especies y la fracción de ión zinc presente en cada especie de las que forma parte). En estos diagramas las secuencias de cuatro dígitos corresponden a las especies de fórmula general: (pic)_p, (hnca)_q, (Zn)_r, (H)_s, donde p, q, r y s son los subíndices estequiométricos de la especie. Así:

<u>pqrs</u>	<u>especie</u>	<u>pqrs</u>	<u>especie</u>
1002	H ₂ (pic) ⁺	0010	Zn(II)
1001	H(pic)	1010	Zn(pic) ⁺
1000	(pic) ⁻	2010	Zn(pic) ₂
0102	H ₂ (hnca)	3010	Zn(pic) ₃ ⁻
0101	H(hnca) ⁻	0110	Zn(hnca)
0100	(hnca) ⁻²	1110	Zn(hnca)(pic) ⁻
		2110	Zn(hnca)(pic) ₂ ²⁻

Los diagramas de distribución en función del pH de las especies que contienen Zn(II) se han calculado también para

otras relaciones diferentes de concentraciones ($Zn : hnca : pic$) Así, para la relación 2:1:1 se obtiene la figura VI.20, para la relación 1:2:1 la figura VI.21 y para la relación 1:1:2 la figura VI.22. En estas figuras se observa una mayor concentración de la especie ternaria 1110 al aumentar la concentración de hnca (fig. VI.21), y un aumento en la concentración de la especie ternaria 2110 cuando aumenta la concentración de pic (fig. VI.22). Un aumento en la concentración de zinc(II) implica una disminución muy notable en la concentración de ambas especies ternarias, de modo que en este caso la especie 2110 queda prácticamente anulada.

A partir de la observación de los diagramas de distribución y de los valores obtenidos para las constantes de equilibrio de las distintas reacciones de formación de las especies ternarias se llega a la conclusión de que las reacciones de formación de los complejos 1110 y 2110 transcurren respectivamente a través de los equilibrios V y VI de la Tabla VI.10, es decir, adicionándose una molécula de hnca sobre el complejo binario $Zn(pic)$ o sobre el $Zn(pic)_2$ previamente formados. Una reacción de formación que también sería, en principio, favorable si al pH de trabajo existiese en suficiente concentración, la especie $Zn(hnca)$, sería la de adición sobre ésta de dos moléculas de pic (reacción VIII, Tabla VI.10), pero en los diagramas de distribución se observa que en el sistema ternario la

especie $Zn(hnca)$ no llega a existir en concentración apreciable.

En la Tabla VI.11, se muestran los valores obtenidos para las constantes de estabilización de los complejos formados en el sistema $Zn(II)$ - $hnca$ - pic , observándose que los valores obtenidos de $\Delta \log K$ para las dos especies mixtas, son positivos, muy elevados y prácticamente iguales entre sí, lo que implica que contribuyen a la estabilización de estos complejos efectos importantes de retrodonación electrónica hacia los sistemas de orbitales π de los anillos aromáticos piridínicos del ligando pic (12).

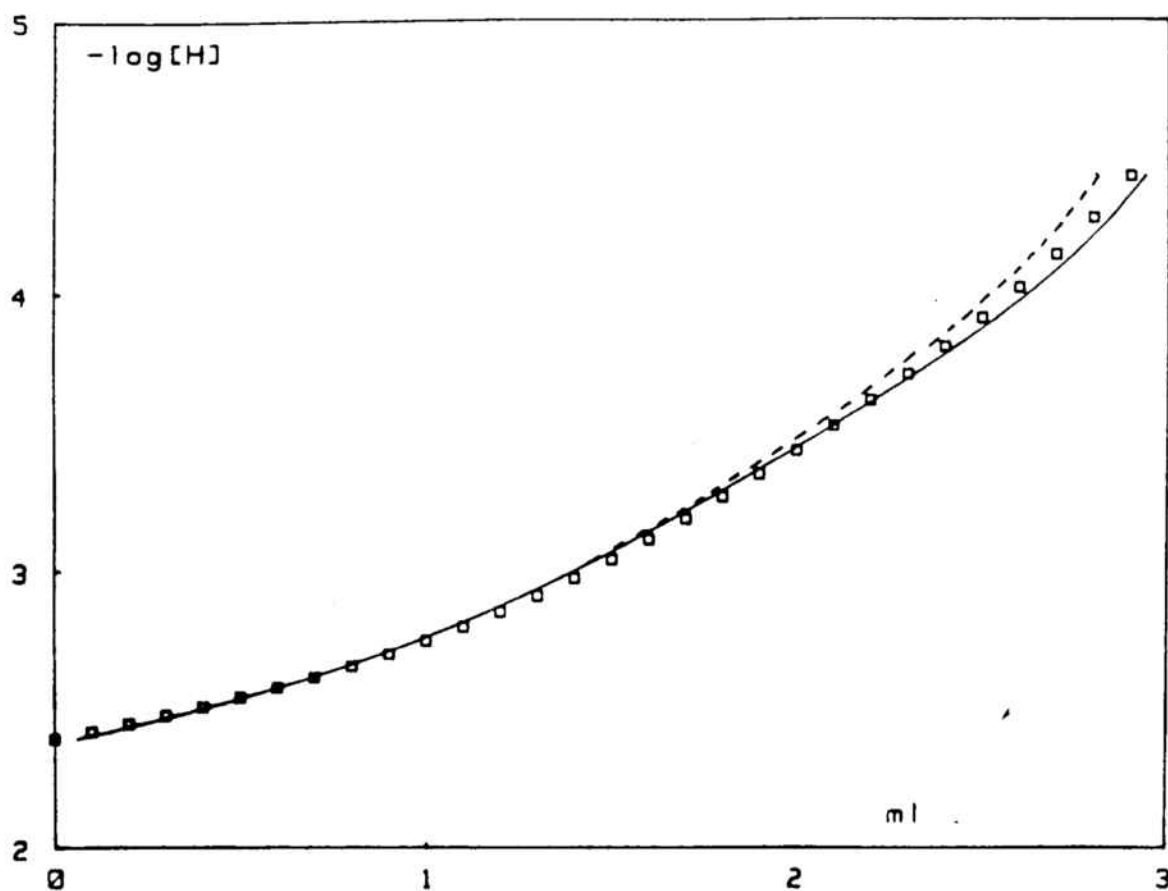


FIGURA VI.15: Curva de valoración de una de las experiencias realizadas en el estudio del sistema $\text{Zn(II)}\text{-hnc-pic}$ en medio dioxano-agua (1:1, v/v) a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La línea continua es la curva de valoración calculada considerando la existencia de la especie mixta 1:1:1 y 1:1:2, la línea a trazos es la curva calculada sin tener en cuenta esta especie.

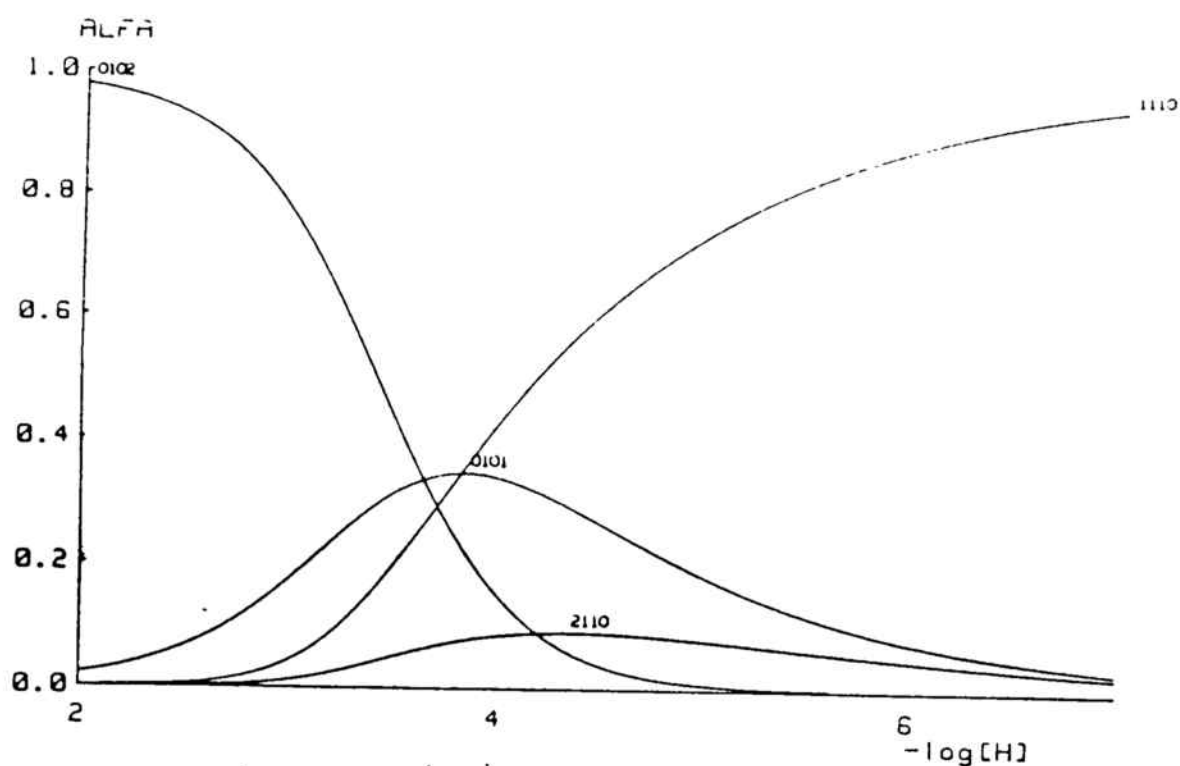


FIGURA VI.16: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen hnca. en el sistema Zn(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Zn]:[hnca]:[pic] es 1:1:1 y [Zn] = 0.02 M.

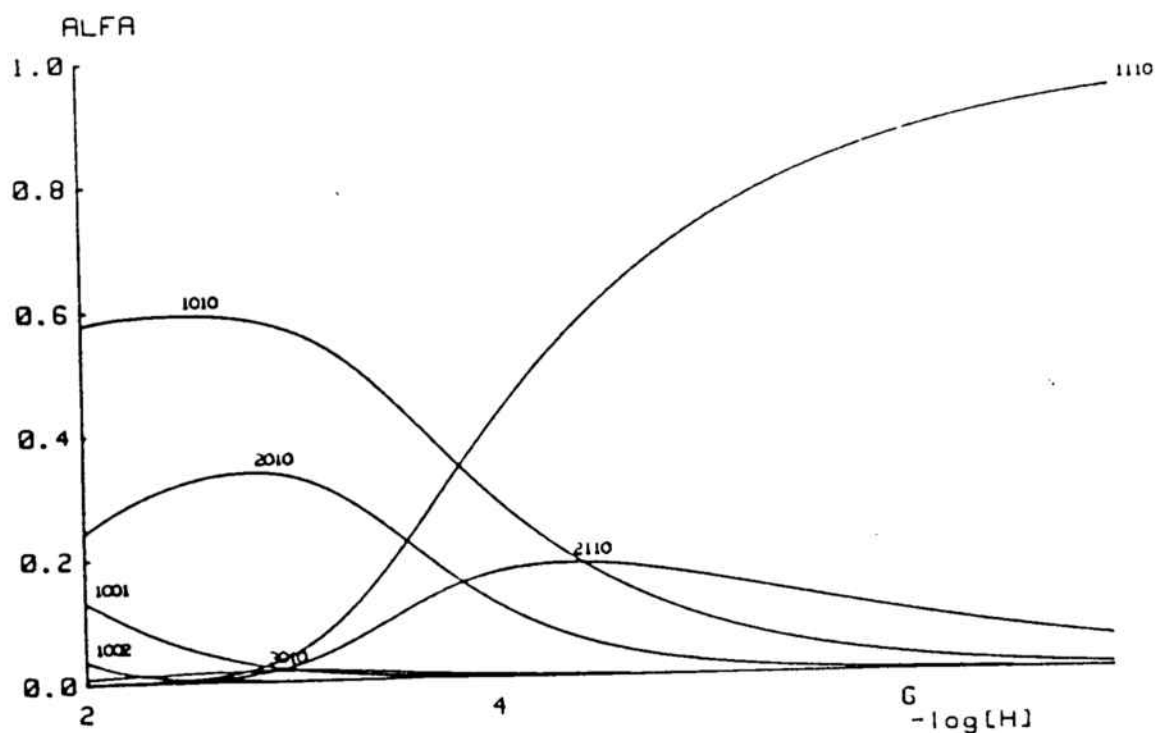


FIGURA VI.17: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen pic. en el sistema Zn(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Zn]:[hnca]:[pic] es 1:1:1 y [Zn] = 0.02 M.

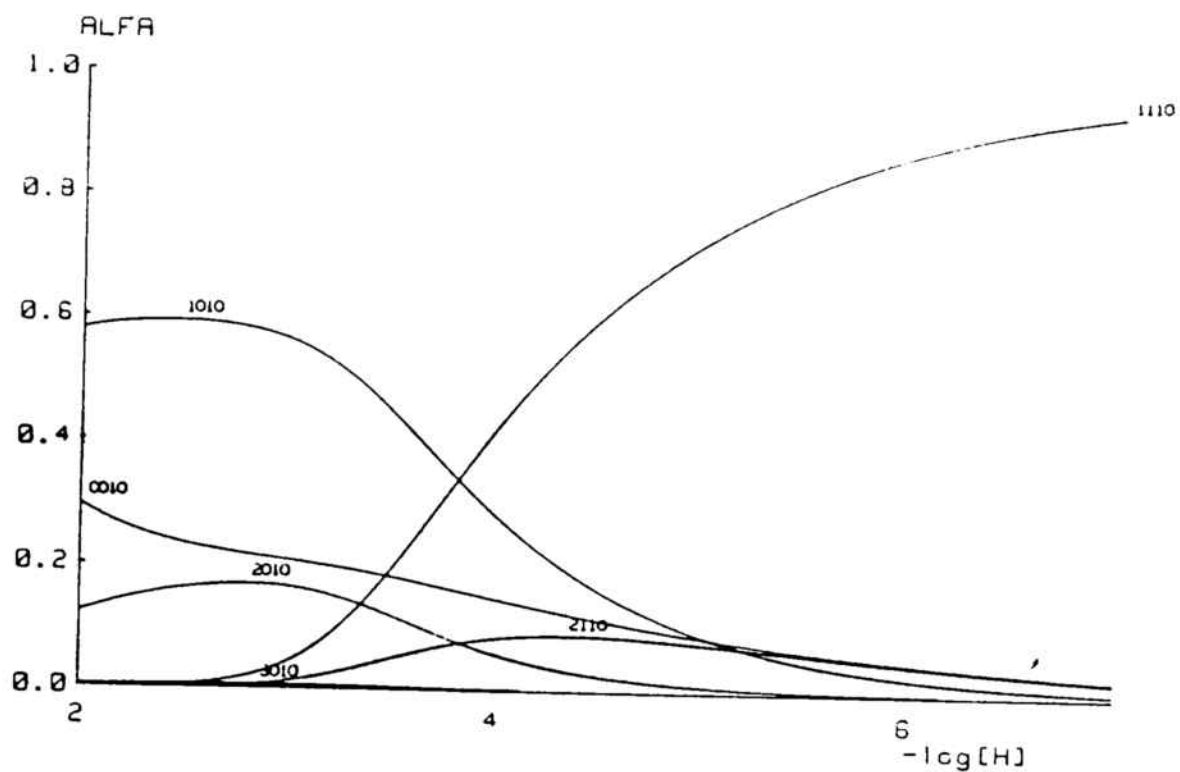


FIGURA VI.18: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen $Zn(II)$, en el sistema $Zn(II)$ -hncal-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[Zn]:[hncal]:[pic]$ es 1:1:1 y $[Zn] = 0.02$ M.

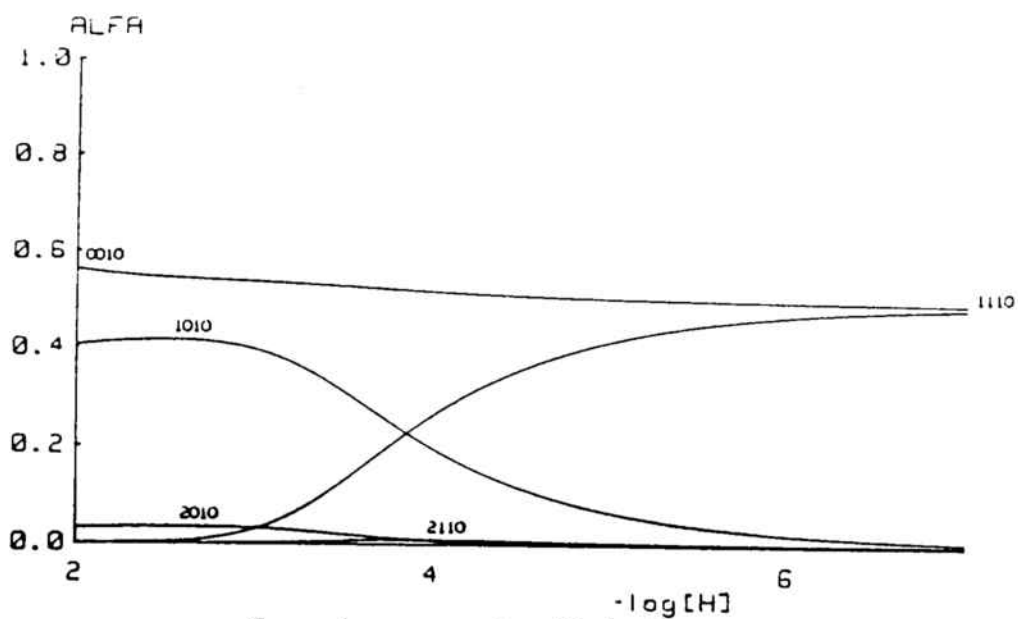


FIGURA VI.19: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Zn(II), en el sistema Zn(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Zn]:[hnca]:[pic] es 2:1:1 y [Zn] = 0.04 M.

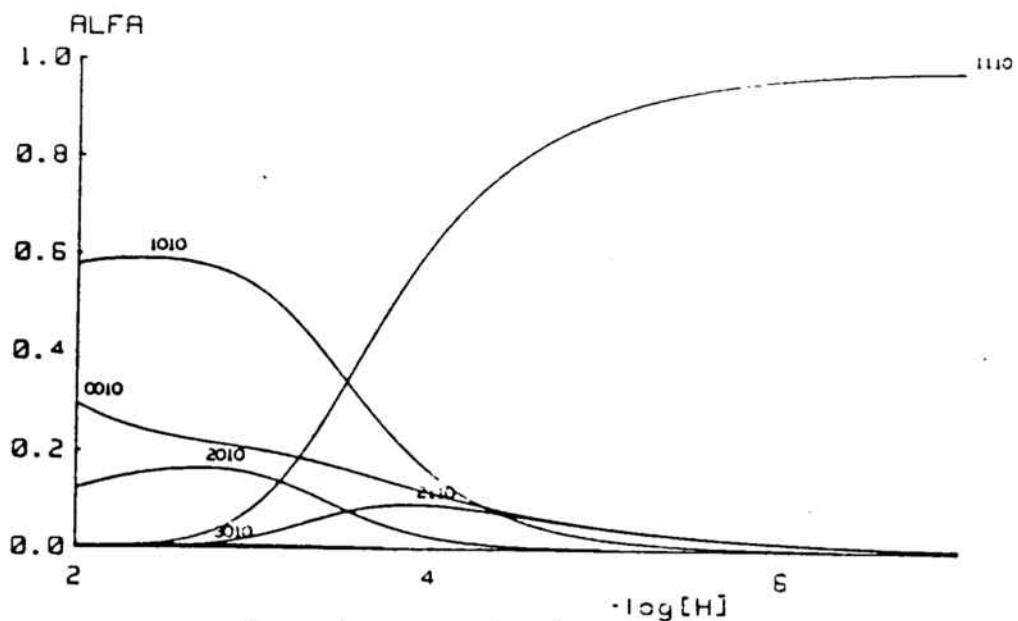


FIGURA VI.20: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen Zn(II), en el sistema Zn(II)-hnca-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones [Zn]:[hnca]:[pic] es 1:2:1 y [Zn] = 0.02 M.

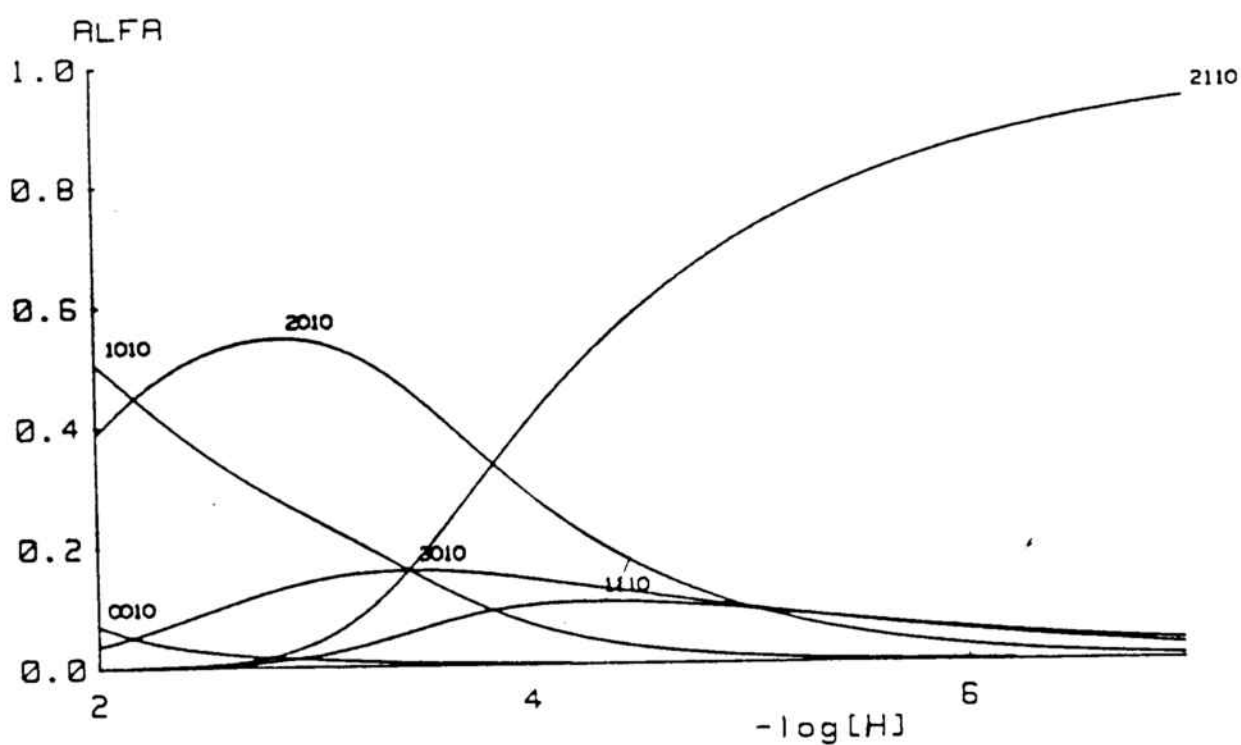


FIGURA VI.21: Diagrama de distribución en función del pH de las especies que contienen $Zn(II)$, en el sistema $Zn(II)$ -hnc-pic en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La relación molar de concentraciones $[Zn]:[hnc]:[pic]$ es 1:1:2 y $[Zn] = 0.02$ M.

TABLA VI.10

Constantes de estabilidad del sistema Zn(II)-hnca-pic, en medio dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y a 25°C.

Reacción	log K
I) $\text{Zn} + (\text{hnca}) + (\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})$	18.09
II) $\text{Zn} + (\text{hnca}) + 2 (\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})_2$	23.34
III) $\text{Zn}(\text{hnca}) + \text{Zn}(\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic}) + \text{Zn}$	4.06*
IV) $\text{Zn}(\text{hnca}) + \text{Zn}(\text{pic})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})_2 + \text{Zn}$	4.05*
V) $\text{Zn}(\text{pic}) + (\text{hnca}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})$	11.86
VI) $\text{Zn}(\text{pic})_2 + (\text{hnca}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})_2$	11.85
VII) $\text{Zn}(\text{hnca}) + (\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})$	10.28
VIII) $\text{Zn}(\text{hnca}) + 2 (\text{pic}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{hnca})(\text{pic})_2$	15.55

Los valores de las constantes marcados con (*) corresponden a $\Delta \log K$.

TABLA VI.11

Valores obtenidos para las constantes de estabilización de los complejos ternarios Zn : hnca : pic. en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y 25°C.

=====			
Especie	log K ₁	log K ₂	Δ log K

Zn(hnca)(pic)	-	0.30	, 4.06
Zn(hnca)(pic) ₂	-	0.47	4.05
=====			

VI.6.- Bibliografía

- 1.- V.S. Sharma y J. Schubert, J. Chem. Ed., 1969, 46, 506.
- 2.- R. DeWitt y J.J. Waters, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 8810.
- 3.- G. Ostacoli en "Bionergetics and Thermodynamics. Model Systems" A. Braibanti, ed., D. Reidel, Dordrecht, 1980, p.181.
- 4.- F.A. Cotton y G. Wilkinson en "Química Inorgánica Avanzada". Limusa-Wiley, Mexico 1969.
- 5.- D.D. Perrin en "Essays on Analytical Chemistry" E. Wanninen, ed., Pergamon Oxford 1977, p.113.
- 6.- H. Sigel, Inorg. Chem., 1971, 10, 2226.
- 7.- Y. Marcus y I. Eliezer, J. Phys. Chem., 1962, 66, 1661.
- 8.- H. Sigel, Chimie, 1967, 21, 489; Inorg. Chem., 1980, 19, 1411.
- 9.- H. Sigel y Ch.F. Naumann, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 730.
- 10.- Ya D. Fridman en "Proceedings of the 3rd Symposium on Coordination Chemistry" M.F Beck, ed., Akademiai Kiadó, Budapest 1970, 1,77.
- 11.- Ya D. Fridman, Zh. Neorg. Khimii, 1958, 3, 1865; 1961, 6, 1501; 1966, 11, 111.
- 12.- E. Casassas y R.Tauler, J. Chim. Phys., 1984, 81, 557.
- 13.- G. Gran, The Analyst, 1952, 77, 661; Acta Chem Scand., 1950, 4, 559.

- 14.- A. Izquierdo y J.L. Beltran. Anal Chim. Acta 1986. 87. 181.
- 15.- A. Sabatini. A.Vacca y P. Gans. Talanta. 1974. 21. 53.
Inorg. Chim. Acta, 1976, 18. 237.
- 16.- P. Gans.A. Sabatini y A. Vacca. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985, 1195.
- 17.- E. Casassas y R.Tauler, J. Chim. Phys.,1984, 81,233.
- 18.- E. Casassas y R.Tauler, J. Chim. Phys.,1985, 82. 1067.
- 19.- E. Casassas y R.Tauler, J. Chim. Phys.,1986, 86. 409.
- 20.- R.Tauler y E. Casassas, comunicación presentada al Congreso "Automated Reasming in Chemistry. ARCH'87", Budapest, 1987.

Conclusions

1) Se ha comprobado el comportamiento nernstiano del electrodo de vidrio en varios disolventes mixtos dioxano-agua, empleando la celda:

GE/ solución de trabajo/puente salino agar-KCl saturado/R.E donde G.E indica un electrodo de vidrio RADIOMETER G202B y R.E es un electrodo de referencia de calomelanos RADIOMETER K401. las lecturas de potencial se han realizado con un pHmetro RADIOMETER RESEARCH PHM64. Dentro del intervalo de concentraciones de dioxano utilizado (del 20 al 50%, v/v) la lectura de potencial varía linealmente con el logaritmo de la actividad de ión hidrógeno de las soluciones, con valores de la pendiente muy próximos al valor de Nernst y un coeficiente de correlación global de 0.99998. El experimento se ha realizado según el método de Gran para determinar de un modo directo la concentración de ión hidrógeno.

2) El potencial de unión líquida en zona ácida, se ha estudiado en solución en dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica de 0.2 M en nitrato de potasio y utilizando como solución interna del electrodo de referencia una de las dos siguientes: solución acuosa de KCl saturada y solución en dioxano-agua (1:1, v/v) de KCl saturada, obteniéndose respectivamente los siguientes valores del factor del potencial de unión líquida de $j_w = 16.1 \pm 2$ mV y $j_w = -12.4 \pm 2$ mV. Se ha de aplicar este factor de

corrección a las medidas de pH. inferiores a 2.1 en ambos casos. La diferencia de signo se atribuye a la diferente difusión entre una solución acuosa de KCl saturada y una en el disolvente mixto, ya mencionado, y entre soluciones en el mismo disolvente.

3) El potencial de unión líquida en zona básica, se ha estudiado a varias fuerzas iónicas y en el disolvente mixto dioxano-agua 1:1 (v/v). Los valores obtenidos para el factor del potencial de unión líquida es $j_{ow} = 164.5 \pm 12$ mV para fuerza iónica 0.2 M. $j_{ow} = 108.9 \pm 20$ mV para 0.4 M, $j_{ow} = 195.4 \pm 33$ mV para 0.6 M y $j_{ow} = 187.5 \pm 5$ mV para 0.7 M. Estos valores son superiores a los obtenidos en zona ácida y obligan a aplicar una corrección a las medidas de acidez a pH superior a 11.8.

4) Los valores obtenidos para el logaritmo del producto iónico del medio en cada disolvente mixto dioxano-agua (20, 30, 40, y 50% de dioxano (v/v)), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y 25°C, en función de la fracción molar de dioxano, varían linealmente con una correlación de 0.99949, permitiendo por extrapolación obtener los valores del producto iónico del medio en agua pura (13.88 ± 0.09) y en un disolvente mixto dioxano-agua al 10% de dioxano (v/v) (14.07).

5) Los valores obtenidos para el logaritmo del producto iónico del medio en cada disolvente mixto dioxano-agua (20, 30, 40, y 50% de dioxano (v/v)), a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y 25°C, varían linealmente con la inversa de la constante dieléctrica del medio con una correlación de 0.997; si la correlación se lleva a cabo en función del parámetro $E_r(30)$ de Reichardt la correlación mejora a 0.9988 lo que implica que las interacciones soluto-disolvente no son sólo de tipo electrostático sino principalmente debidas a la polaridad de las mezclas empleadas como disolvente.

6) La variación del logaritmo del producto iónico del medio se ha estudiado también en función de la fuerza iónica, para una composición constante de disolvente dioxano-agua y se ha obtenido una función del tipo de Davies con los siguientes valores para el logaritmo del producto iónico del medio a fuerza iónica nula: $pK_w^0 = 16.07 \pm 0.02$, para el radio iónico solvatado $a = 2.1 \pm 0.2$ Å y para el parámetro $C = 0.70 \pm 0.08$.

7) El logaritmo (cambiado de signo) de la primera constante de disociación ácida del hnca, pK_{a1} , se ha determinado potenciométricamente a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio y a 25°C, en varios disolventes mixtos de porcentajes 20%, 30%, 40% y 50% de dioxano (v/v). Se ha

evaluado la correlación existente entre los valores hallados y la fracción molar de dioxano, la inversa de la constante dieléctrica y el parámetro $E_T(30)$ de Reichardt. El mejor resultado corresponde a la fracción molar de dioxano cuyo coeficiente de correlación es 0.9999 y que permite por extrapolación obtener los valores correspondientes a el pK_a , en agua pura (2.63 ± 0.03) y en un disolvente mixto al 10% de dioxano (v/v) (2.78). El coeficiente de correlación obtenida respecto a la polaridad de cada una de las mezclas utilizadas, expresadas por el parámetro $E_T(30)$, es mejor que el obtenido respecto a la inversa de la constante dieléctrica del medio (0.99886 vs. 0.9977).

8) La primera y la segunda constantes de disociación ácida del hnca se han determinado potenciométricamente en un disolvente mixto dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C y a varias fuerzas iónicas (0.2, 0.4, 0.6 y 0.7 M en nitrato de potasio). La variación del logaritmo de estas constantes en función de la fuerza iónica se ajusta a una ecuación del tipo de Davies y permite obtener los valores de las constantes termodinámicas de disociación ácida ($pK_{a1}^0 = 4.49 \pm 0.02$ y $pK_{a2}^0 = 14.90 \pm 0.01$). los radios iónicos solvatados del mono- y del dianión ($\bar{a}_{H_2A} = 1.746 \pm 0.007 \text{ \AA}$ y $\bar{a}_A = 5.88 \pm 0.02 \text{ \AA}$) y los valores de los parámetros de ajuste de la ecuación ($C = 1.04 \pm 0.01$ y $C' = 0.16 \pm 0.06$).

9) Se han determinado también por el método espectrofotométrico los valores de las constantes de disociación ácida del hnca en solución acuosa, a la fuerza iónica 0.1 M y 20°C, así como los valores de la primera constante de disociación ácida en disolventes mixtos al 10% y al 20% de dioxano (v/v), a la fuerza iónica 0.1 M y 20°C. Se ha obtenido buena concordancia con los valores potenciométricos.

10) La hidrólisis del ión $Zn(II)$ en medio dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, se ha estudiado en la zona previa a la precipitación y en presencia de exceso de ión zinc. Se ha encontrado como preponderante la especie 1:1 y en menor proporción también la especie polinuclear 2:1, para las cuales el programa SUPERQUAD ha permitido obtener los siguientes valores de $\log \beta_{1,1} = -7.15 \pm 0.04$ y $\log \beta_{2,1} = -5.7 \pm 0.1$. Las especies halladas se corresponden con las encontradas por Perrin y Schorsch en solución acuosa, para la misma zona de pH.

11) Un estudio químico y potenciométrico de los equilibrios $Zn(II)-OH$ ha permitido estimar un valor del producto de solubilidad del hidróxido de zinc en medio dioxano-agua 1:1 (v/v). Este valor es notablemente menor que en solución acuosa. En el medio mixto empleado, la

precipitación se inicia a pH más ácidos que en solución acuosa.

12) En el sistema binario $\text{Cu(II)}\text{-hnca}$ en medio dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, se observa a la formación de dos complejos solubles de estequiometría 1:1 y 1:2, a los que corresponden unos valores de las constantes de $\log \beta_{1,1} = 10.44 \pm 0.01$ y $\log \beta_{1,2} = 18.20 \pm 0.01$, calculadas con el programa SUPERQUAD.

13) En el estudio del sistema $\text{Cu(II)}\text{-hnca}$, a concentraciones altas de ión metálico y relaciones L:M bajas tiene lugar la precipitación de un compuesto rojo de estequiometría 1:1.

14) La complejación binaria entre el hnca y los iones metálicos Co(II) , Ni(II) , Zn(II) y Cd(II) , en medio dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, da lugar a la formación de los complejos solubles de estequiometría 1:1, a los que corresponden los siguientes valores de las constantes de formación (calculadas con el programa SUPERQUAD):

Co(II) : $\log \beta_{1,1} = 7.9 \pm 0.07$; Ni(II) : $\log \beta_{1,1} = 7.07 \pm 0.02$; Zn(II) : $\log \beta_{1,1} = 7.76 \pm 0.04$; Cd(II) : $\log \beta_{1,1} = 7.30 \pm 0.03$.

15) Se observa un valor anormalmente bajo para el logaritmo de la constante de formación del complejo de Ni(II), respecto al que correspondería según el orden de la serie de Irving-Williams. Ello que se atribuye a diversas causas: (i) la validez parcial del supuesto de que todos los complejos quelatos formados presenten simetría rigurosamente octaédrica, (ii) la mayor estabilización del campo cristalino para el caso del Co(II) comparado con el Ni(II) y (iii) la más favorable entropía de los complejos quelatos de Co(II) comparados con los de Ni(II), al igual que ocurre con los complejos quelatos formados a partir de los ácidos salicilhidroxámicos.

16) Se han determinado potenciométricamente las constantes de disociación ácida del ácido picolínico, en medio dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. La protonación del átomo de nitrógeno heterocíclico tiene lugar en soluciones de pH muy bajo, por lo cual las lecturas de pH se han tenido que corregir por el potencial de unión líquida. Se han obtenido los siguientes valores de las constantes (mediante el programa LETAGROP): $\log \beta_1 = 5.36 \pm 0.01$ y $\log \beta_2 = 6.8 \pm 0.04$.

17) Se han determinado potenciométricamente empleando un electrodo indicador selectivo para el ion cobre(II),

las constantes de formación de los complejos binarios presentes en el sistema Cu(II)-pic en medio dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C. Esta complejación tiene lugar a pH fuertemente ácido y la respuesta del electrodo selectivo de ion cobre(II) ha sido altamente satisfactoria. Los valores obtenidos para estas constantes calculadas con el programa SUPERQUAD son: $\log \beta_{1,1} = 8.75 \pm 0.01$, y $\log \beta_{1,2} = 16.92 \pm 0.01$.

18) Se ha preparado por electrólisis y se ha calibrado en el medio mixto dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, un electrodo de amalgama de zinc. Este electrodo tiene un comportamiento nernstiano entre las concentraciones $1.2 \cdot 10^{-4}$ a $1.2 \cdot 10^{-2}$ M en ion zinc y su respuesta es maximamente estable a valores de comprendidos entre 4.5 y 5.5.

19) En el estudio potenciométrico del sistema Zn(II)-pic en el medio mixto dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, se han realizado tres series de experiencias: dos con electrodo de vidrio como electrodo indicador y una con electrodo de amalgama de zinc. Ha sido difícil conseguir unos resultados concordantes debido a la zona de pH (muy ácida) en la que tiene lugar la complejación, a la debilidad de los complejos que se forman, y a la proximidad existente entre los valores de

sus constantes. Las especies obtenidas presentan las estequiometrias 1:1, 1:2, y 1:3, de acuerdo con las obtenidas por Anderegg en medio acuoso. Los valores de las constantes que corresponden a estas especies calculadas con el programa son: $\log \beta_{1,1} = 6.10 \pm 0.05$; $\log \beta_{1,2} = 11.47 \pm 0.03$; $\log \beta_{1,3} = 15.77 \pm 0.08$.

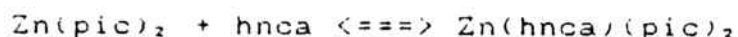
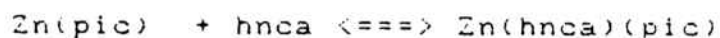
20) En el estudio potenciométrico de la complejación en el sistema ternario Cu(II)-hnca-pic en el medio mixto dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio y 25°C, se ha obtenido un sólo complejo ternario de estequiometría 1:1:1, con un valor de la constante de formación calculada mediante los programas MINIGLASS, MINIQUAD y SUPERQUAD de: $\log \beta_{1,1,1} = 18.80 \pm 0.03$, 18.86 ± 0.03 y 18.88 ± 0.03 .

21) La formación del complejo ternario Cu: hnca: pic, se ve favorecida al aumentar la proporción de hnca y la reacción de formación más adecuada es $\text{Cu(pic)} + (\text{hnca}) \rightleftharpoons \text{Cu(hnca)(pic)}$. Este complejo ternario se encuentra estabilizado y se ha obtenido un valor de $\log K_w$ de 1.36 y de $\Delta \log K = -0.26$.

22) En el estudio potenciométrico de la complejación ternaria en el sistema Zn(II)-hnca-pic, en soluciones dioxano-agua 1:1 (v/v), a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato

de potasio y 25°C, se obtienen dos complejos ternarios de estequiometría 1:1:1 y 1:1:2, con unos valores de las constantes calculadas con el programa SUPERQUAD de: $\log \beta_{1,1,1} = 18.4 \pm 0.1$; $\log \beta_{1,1,2} = 23.4 \pm 0.1$.

23) En el sistema ternario Zn(II)-hnca-pic el complejo de las dos estequimetrías se encuentran estabilizadas por efectos de retrodonación hacia los sistemas orbitales pi de los anillos piridínicos del ligando pic. La formación del complejo 1:1:1 se ve favorecida por un aumento en la proporción del hnca y la del complejo 1:1:2 por un aumento de la proporción de pic. Las reacciones de formación mas probables son para cada uno:



y los valores de las constantes $\Delta \log K = 4.06$ para el 1:1:1 y $\Delta \log K = 4.05$ para el 1:1:2.